

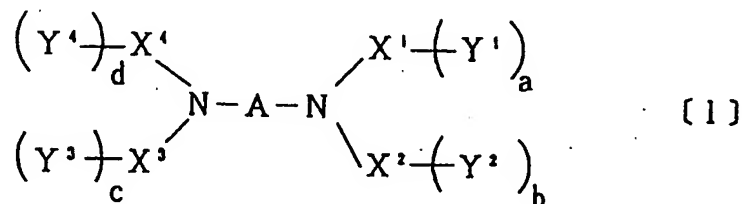
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C09K 11/06, C07C 211/54, 211/58, 209/10, B01J 31/24, H05B 33/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/39247</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月6日(06.07.00)</p>															
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07390</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月28日(28.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 40%;">特願平10/373921</td> <td style="width: 30%;">1998年12月28日(28.12.98)</td> <td style="width: 30%;">JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/140103</td> <td>1999年5月20日(20.05.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/223056</td> <td>1999年8月5日(05.08.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/234652</td> <td>1999年8月20日(20.08.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/347848</td> <td>1999年12月7日(07.12.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>細川地潮(HOSOKAWA, Chishio)(JP/JP) 舟橋正和(FUNEHASHI, Masakazu)(JP/JP) 川村久幸(KAWAMURA, Hisayuki)(JP/JP) 新井宏昌(ARAI, Hiromasa)(JP/JP) 古賀英俊(KOGA, Hidetoshi)(JP/JP) 池田秀嗣(IKEDA, Hidetsugu)(JP/JP) 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)</p>		特願平10/373921	1998年12月28日(28.12.98)	JP	特願平11/140103	1999年5月20日(20.05.99)	JP	特願平11/223056	1999年8月5日(05.08.99)	JP	特願平11/234652	1999年8月20日(20.08.99)	JP	特願平11/347848	1999年12月7日(07.12.99)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/373921	1998年12月28日(28.12.98)	JP															
特願平11/140103	1999年5月20日(20.05.99)	JP															
特願平11/223056	1999年8月5日(05.08.99)	JP															
特願平11/234652	1999年8月20日(20.08.99)	JP															
特願平11/347848	1999年12月7日(07.12.99)	JP															
<p>(54)Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT</p> <p>(54)発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子</p>																	
$ \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} (Y^1)_d X^1 & & X^1 (Y^1)_a \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N - A - N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ (Y^2)_c X^2 & & X^2 (Y^2)_b \end{array} \end{array} \tag{1} $ $ \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} (R^1 & R^2) & R^3 & R^4 \\ & & & \\ -C=C- & & C=C- & Z \\ & & & \\ & n & & \end{array} \end{array} \tag{2} $																	
<p>(57) Abstract</p> <p>A material for organic electroluminescent elements having a high luminescent efficiency, a long life, and high heat resistance; and a process for producing the material. The material is represented by general formula (1). In the formula, A represents optionally substituted C₂₋₆₀ arylene; X¹ to X⁴ each represents optionally substituted C₆₋₃₀ arylene; Y¹ to Y⁴ each represents an organic group represented by general formula (2); and a to d each is 0 to 2. In the formula, R¹ to R⁴ each represents hydrogen, optionally substituted alkyl or aryl, or cyano, provided that R³ may be bonded to R⁴ to form a triple bond; Z represents optionally substituted aryl; and n is 0 or 1.</p>																	

発光効率が高く、寿命が長く、耐熱性が高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及びその製造方法を提供する。

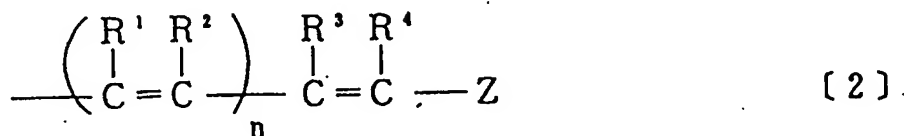
下記一般式〔１〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕



[式中、Aは置換もしくは未置換のC₂₂～60のアリーレン基を、X¹～X⁴置換もしくは未置換のC₆～30のアリーレン基を、Y¹～Y⁴は下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2である。]

一般式〔2〕



(式中 $R^1 \sim R^4$ は、水素、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、シアノ基を表すか、 R^3 と R^4 が結合した三重結合を、 Z は置換もしくは未置換のアリール基、 n は 0 か 1 を表す。)]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、発光効率が高く、耐熱性が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、使用した有機エレクトロルミネッセンス素子、新規化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、未だ十分な発光効率、耐熱性、寿命を有していなかった。例えば、特開平8-12600号公報にはEL素子に使用できるフェニルアントラセン誘導体が開示されているが、この化合物を利用した有機EL素子は発光効率が2～4 cd/A程度しかなく、より

高い効率が求められていた。また、特開平8-199162号公報には、発光層にアミンまたはジアミン誘導体からなる蛍光性ドーパントを含有するEL素子が開示されている。しかしながら、このEL素子は発光効率が4～6 cd/Aであるものの、寿命が初期輝度300 cd/m²で700時間しかなく、より長寿命が求められていた。さらに、特開平9-268284号公報にはフェニルアントラセン基を有するEL素子用材料が開示されているが、高温で長時間使用すると発光輝度の低下が大きく耐熱性が不十分であった。これらの素子は、橙色～赤色の発光をせず、赤色発光はEL素子のフルカラー化に不可欠であるため橙色～赤色の発光する素子が望まれていた。この材料をホスト材料とし、他の化合物をドーピング材料として使用すると長寿命が得られなかった。実用的には初期輝度10000 cd/m²以上が求められているが得られていない。特開平11-152253号公報には、ビナフタレン構造を有する有機EL素子用材料を、Al錯体等の電子輸送性の発光層に添加した例が開示されている。しかしながら、この例では、Al錯体等の発光層のエネルギーギャップが有機EL素子用材料のエネルギーギャップより小さいため、Al錯体等が発光して該有機EL素子用材料は発光中心として機能しなかった。

一方、有機EL素子用材料となるアリールアミン類の合成は、従来、アミンとヨウ化ベンゼン類を用いウルマン(Ullmann)反応により行われてきた。例えば、Chem. Lett., pp. 1145～1148, 1989、米国特許第4,764,625号明細書、特開平8-48974号公報等には、1当量以上の銅粉及び水酸化カリウムに代表される塩基の存在下でデカリン等の不活性炭化水素溶媒中150℃以上で対応するヨウ化ベンゼン類とジアリールア

ミンとを反応させトリアリールアミンを製造することが記載されている。

しかしながら、ウルマン反応による方法では、反応剤として高価なヨウ化物を用いなければならず、応用性も乏しく、反応収率も充分ではなかった。また150℃以上の高温と長い反応時間を要し、銅粉を大量に使用するため、大量の銅を含む廃液が生じ、環境上の問題もあった。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、寿命が長いのみならず、耐熱性も高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、新規化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式〔1〕及び〔3〕～〔10〕で示される化合物を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

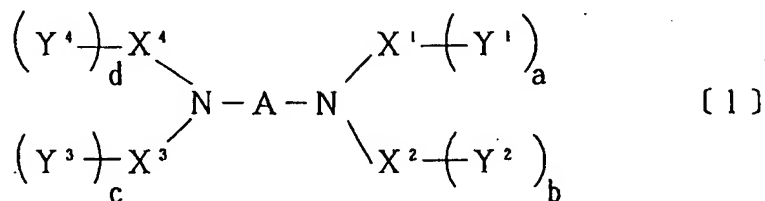
また、本発明者らは、下記一般式〔11〕又は〔11'〕で示される化合物をドーピング材料又は発光中心として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。

さらに、本発明者らは、ホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、アミンとアリールハライドを反応させることにより、3級アリールアミン類の有機EL素子用材料を

高活性に合成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

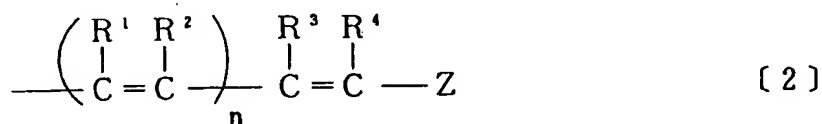
すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料（以下、有機EL素子用材料）は、下記一般式〔1〕で示される化合物である。

一般式〔1〕



〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表す。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合にはa+b+c+d>0であり、A中に2以上のアントラセン核は含まれない。〕

一般式〔2〕

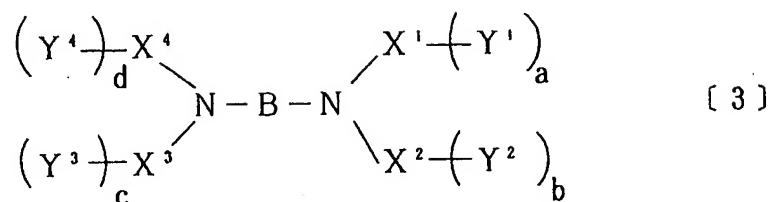


〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、R¹とR²またはR³とR⁴が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。nは0もしくは1〕

を表す。)]

本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式〔3〕で示される化合物であってもよい。

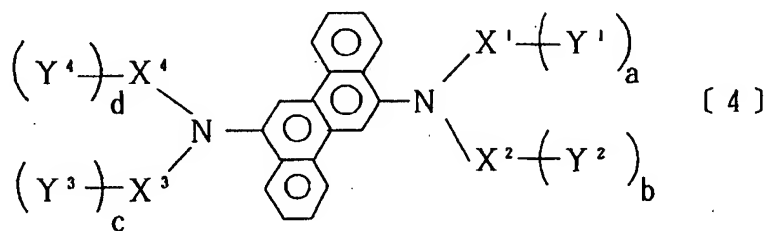
一般式〔3〕



〔式中、Bは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表す。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、B、X¹、X²、X³及びX⁴の中の少なくとも1つはクリセン核を含有する。〕

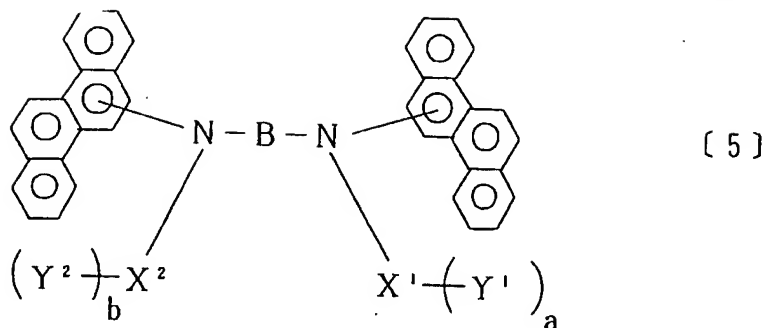
上記一般式〔3〕は、下記一般式〔4〕，〔5〕又は〔6〕であることが好ましい。

一般式〔4〕



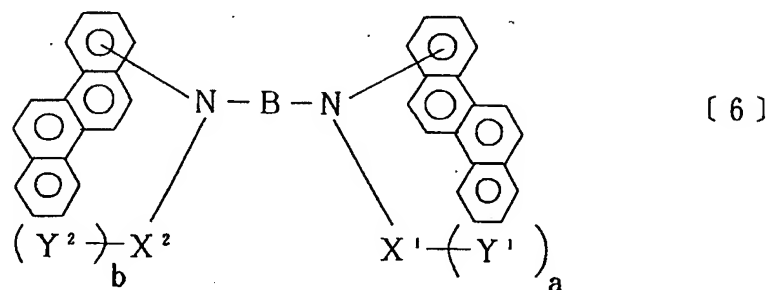
〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、それぞれ独立に、
上記一般式〔3〕と同一である。〕

一般式〔5〕



〔式中、B、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$ 及び $a \sim b$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔 3 〕と同一である。〕

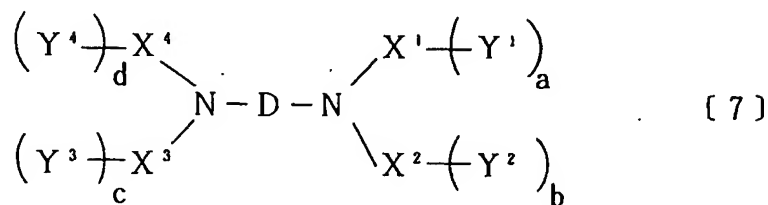
一般式〔 6 〕



〔式中、B、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$ 及び $a \sim b$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔 3 〕と同一である。〕

本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式〔 7 〕で示される化合物であってもよい。

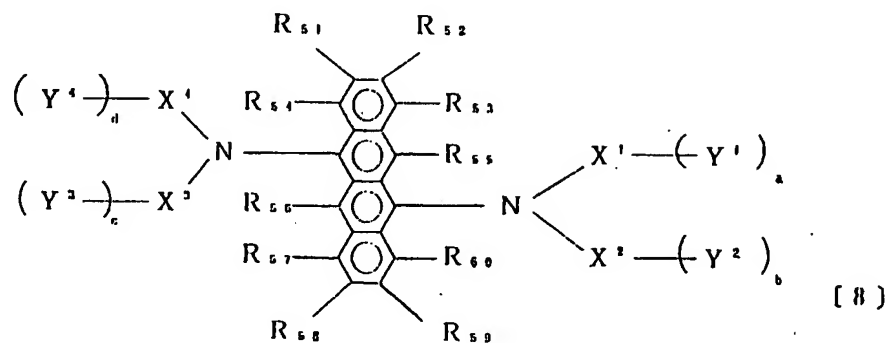
一般式〔 7 〕



〔式中、Dはテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する2価の基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^4 と X^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表す。〕

³ は互いに連結していてもよい。Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a ~ dは0 ~ 2の整数を表す。]

上記一般式〔7〕は、下記一般式〔8〕であることが好ましい。

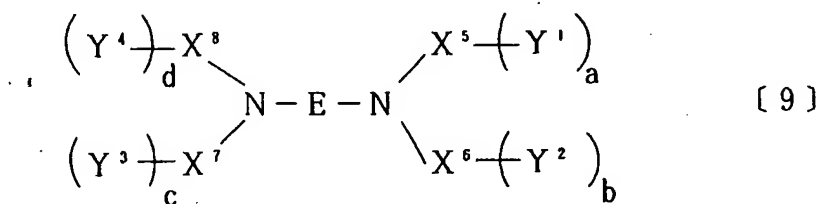


一般式〔8〕

〔式中、X¹ ~ X⁴、Y¹ ~ Y⁴ 及び a ~ d は、それぞれ独立に、上記一般式〔7〕と同一である。R⁵¹ ~ R⁶⁰ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、シアノ基を表す。隣接する R⁵¹ ~ R⁶⁰ は、互いに連結して飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していても良い。〕

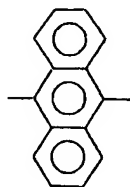
本発明の有機 EL 素子用材料は、下記一般式〔9〕で示される化合物であってもよい。

一般式〔9〕

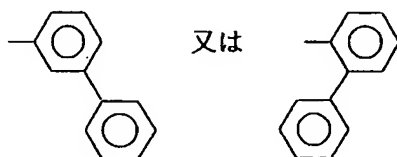


〔式中、E はアリール基置換もしくは未置換のアントラセン核から

なる 2 価の基を表す。X⁵ ~ X⁸ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基を表し、X⁵ と X⁶、X⁷ と X⁸ は互いに連結していても良い。Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a ~ d は 0 ~ 2 の整数を表す。ただし、E が未置換の



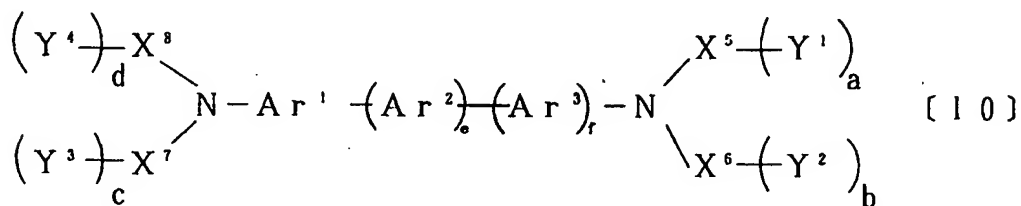
である時は、 $X^5 \sim X^9$ の少なくとも 2 つは置換もしくは未置換の



を含む。]

本発明の有機ＥＬ素子用材料は、下記一般式〔１０〕で示される化合物であってもよい。

一般式 [1 0]

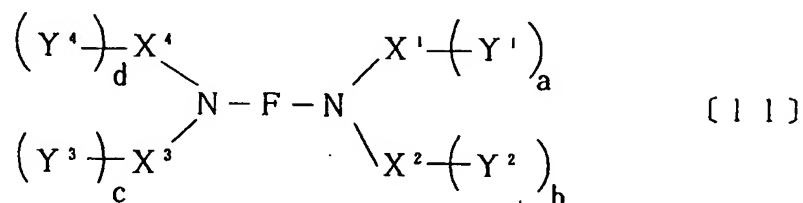


〔式中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の 1, 3 ナフタレン、置換もしくは未置換の 1, 8 ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン

又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる 2 価の基を表し、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のピレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のペンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる 2 価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン基を表し、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表し、 $a + b + c + d \leq 2$ である。 e は 0 もしくは 1、 f は 1 もしくは 2 を表す。ただし、 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 $a = b = c = d$ で、かつ Ar^1 と Ar^3 が共に p -フェニレン基の場合を除く。]

本発明の有機 EL 素子用材料は、下記一般式〔11〕で示される化合物であってもよい。

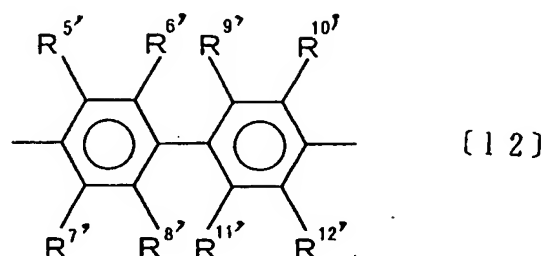
一般式〔11〕



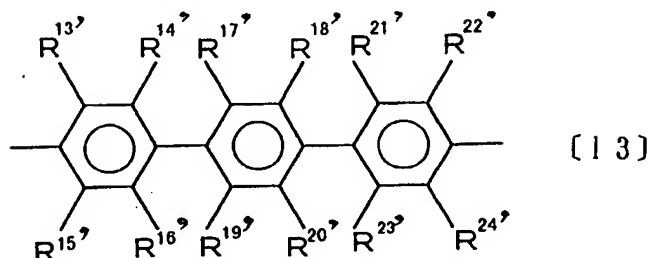
〔式中、 F は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 21 のアリーレン基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表す。ただし、 $a + b + c + d > 0$ である。〕

前記一般式〔１１〕の式中Fが、下記一般式〔１２〕、〔１３〕又は〔１４〕で示される基であることが好ましい。

一般式〔１２〕

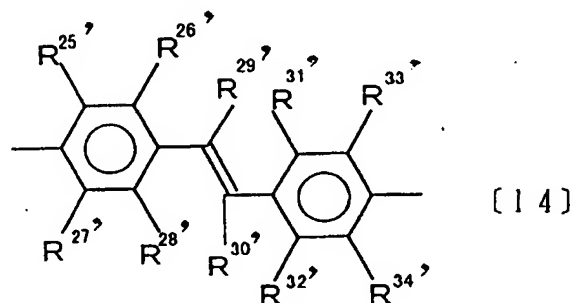


一般式〔１３〕



(式中、 $R^{5'} \sim R^{24'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

一般式〔１４〕



(式中、 $R^{25'}$ ~ $R^{34'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

上記一般式〔1〕、〔3〕~〔11〕及び〔11'〕で示される有機EL素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料としても使用できる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記一般式〔1〕、〔3〕~〔11〕及び〔11'〕で示される有機EL素子用材料を含有する層である。

上記有機EL素子は、上記一般式〔1〕、〔3〕~〔11〕及び〔11'〕で示される有機EL素子用材料を正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料として含有する層を、該電極間に形成していることが好ましい。

上記有機EL素子は、上記一般式〔1〕、〔3〕~〔11〕及び〔11'〕で示される有機EL素子用材料を発光層に 0.1 ~ 20 重量%含有することが好ましい。

上記有機EL素子は、正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料に、上記一般式〔1〕、〔3〕~〔11〕及び〔11'〕で示される有機EL素子用材料を、それぞれ独立に 0.1 ~ 20 重量%含有することが好ましい。

上記発光層は、スチルベン誘導体及び上記一般式〔1〕、〔3〕

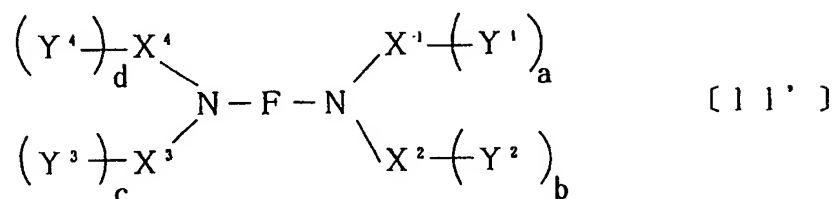
～〔１１〕及び〔１１'〕で示される有機ＥＬ素子用材料を含有する層であることが好ましい。

上記有機EL素子は、芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成しているてもよい。

前記一般式〔Ⅰ〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のエネルギーギャップが、ホスト材料のエネルギーギャップより0.07 eV以上小さいことが好ましい。

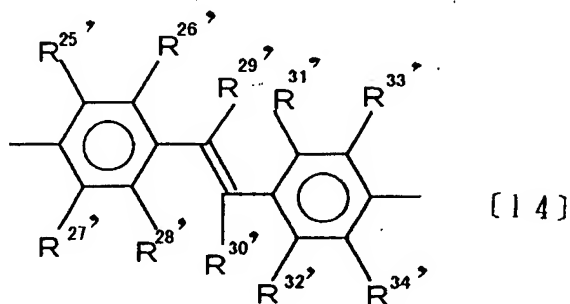
本発明の新規化合物は下記一般式〔ⅠⅠ'〕で示される。

一般式〔ⅠⅠ'〕



〔式中、Fは下記一般式〔14〕で示される基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。ただし、 $a + b + c + d > 0$ である。

一般式〔14〕



(式中、 $R^{2,5'}$ ～ $R^{3,4'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法は、ホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式〔15〕



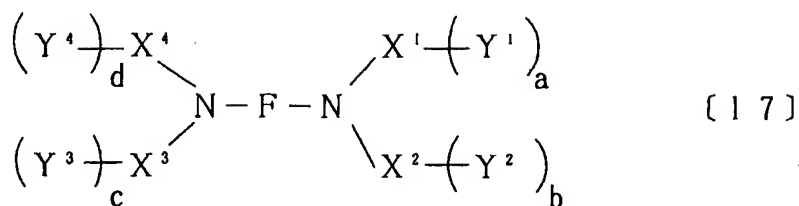
(式中、 k は 1 ～ 3 の整数を表し、 k が 1 のとき R 及び R' は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 k が 2 以上のとき R はアルキレン基又は置換もしくは無置換のアリーレン基、 R' は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で示される 1 級又は 2 級アミンと、下記一般式〔16〕



(式中、 Ar は置換又は無置換のアリール基を表し、 X は F 、 Cl 、 Br 又は I を表し、 m は 1 ～ 3 の整数を表す。ただし、 R 、 R' 及び Ar のうち少なくとも一種類は置換もしくは無置換のスチリル基又は炭素原子数 15 以上の芳香族基を含有し、 k が 2 のときは N に置換する R' は異なっても良い。) で示されるアリールハライドとを反応させ、アリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。

前記アリールアミン化合物は、下記式〔17〕で示される化合物であることが好ましい。

一般式〔17〕



〔式中、Fは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。〕

前記ホスフィン化合物が、トリアルキルホスフィン化合物、トリアリールホスフィン化合物又はジホスフィン化合物であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1 本発明の製造方法で合成した化合物aの¹H_{NMR}チャートである。

図2 本発明の製造方法で合成した化合物bの¹H_{NMR}チャートである。

図3 本発明の製造方法で合成した化合物eの¹H_{NMR}チャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明における一般式〔1〕で示される化合物のAは、置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フ

ェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。また一般式〔1〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、クリセン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。

$X^1 \sim X^4$ に置換する基としては、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの除外する置換基を含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光素子の寿命も劣るからである。

一般式〔1〕において、 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合には $a + b + c + d > 0$ であり、A中に2以上のアントラセン核は含まれない。

本発明における一般式〔2〕で示される有機基の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基もしくはシアノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチ

ル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジロキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

本発明における一般式〔2〕で示される有機基のZは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Zの具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、チオフェン基等のアリール基であり、上記アリール基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、 $R^1 \sim R^4$ で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。一般式〔2〕のnは0もしくは1を表す。

このように、本発明における一般式〔1〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが5.6 eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に有するポリフェニル構造により電子親和力が2.5 eV以上となり、電子が注入しやすい。

さらに、上記 A 構造の炭素原子数が 22 以上であるため、容易に非晶質の薄膜を形成でき、ガラス転移温度が 100℃ 以上となり耐熱性に優れる。A 構造中に 2 以上のアントラセン核を含むと、化合物〔1〕が熱分解してしまう可能性がある。

尚、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 が単結合又は炭素環結合などで連結した化合物は、ガラス転移温度が向上し耐熱性が優れる。

本発明における一般式〔3〕～〔6〕で示される化合物の B は、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～60 のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される 2 価の基などが挙げられる。また、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び a～d は、上記一般式〔1〕と同様である。ただし、B、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のいずれか 1 つはクリセン核を含有する。

このように、本発明における一般式〔3〕～〔6〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが 5.6 eV 以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、B、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のいずれか 1 つに含まれるクリセン核により、耐久性、耐熱性が向上する。これにより、長時間の駆動が可能で、さらに高温下で保存又は駆動できる有機 EL 素子が得られる。

さらに、一般式〔3〕～〔6〕の化合物をドーピング材料として使用すると、有機 EL 素子の寿命が伸び、発光層の材料として使用すると、発光効率が向上する。

本発明における一般式〔7〕で示される化合物のDは、置換もしくは未置換のテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する2価の基を表し、具体例としてビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン及びチオフェンの中から選ばれる少なくとも一種類とテトラセン核もしくはペンタセン核を複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。また、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。ただし、 X^1 と X^2 、 X^4 と X^3 は互いに連結していてもよい。

本発明における一般式〔8〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及びa～dは、それぞれ独立に、上記一般式〔1〕と同様である。 $R^{51} \sim R^{60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表す。隣接する $R^{51} \sim R^{60}$ は、互いに連結して飽和もしくは不飽和で置換もしくは未置換の炭素環を形成していてもよい。

一般式〔7〕又は〔8〕における上記置換に用いる基としては、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの置換基を含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光素子の寿命も劣るからである。

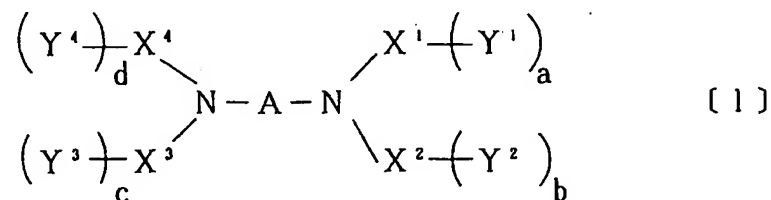
このように、本発明における一般式〔7〕で示される化合物は、テトラセンもしくはペンタセン構造を有することにより、橙色～赤色領域に強い蛍光性を有する。また、ジアミン構造を有することに

より正孔が注入されやすく、発光層中にこの化合物を含有すると、正孔が捕捉されやすく、電子と正孔が再結合しやすい。このため、高効率の黄色、橙色又は赤色の発光素子が得られる。

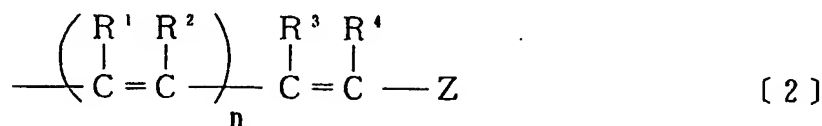
特に、一般式〔7〕で示される化合物は、ドーピング材料として用いたときに発光素子が長寿命であり、従来にない安定性が得られる。

本発明における一般式〔9〕で示される化合物のEは、アリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる2価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、チオフェン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ 及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。

ただし、Eが未置換の



である時は、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも2つは置換もしくは未置換の



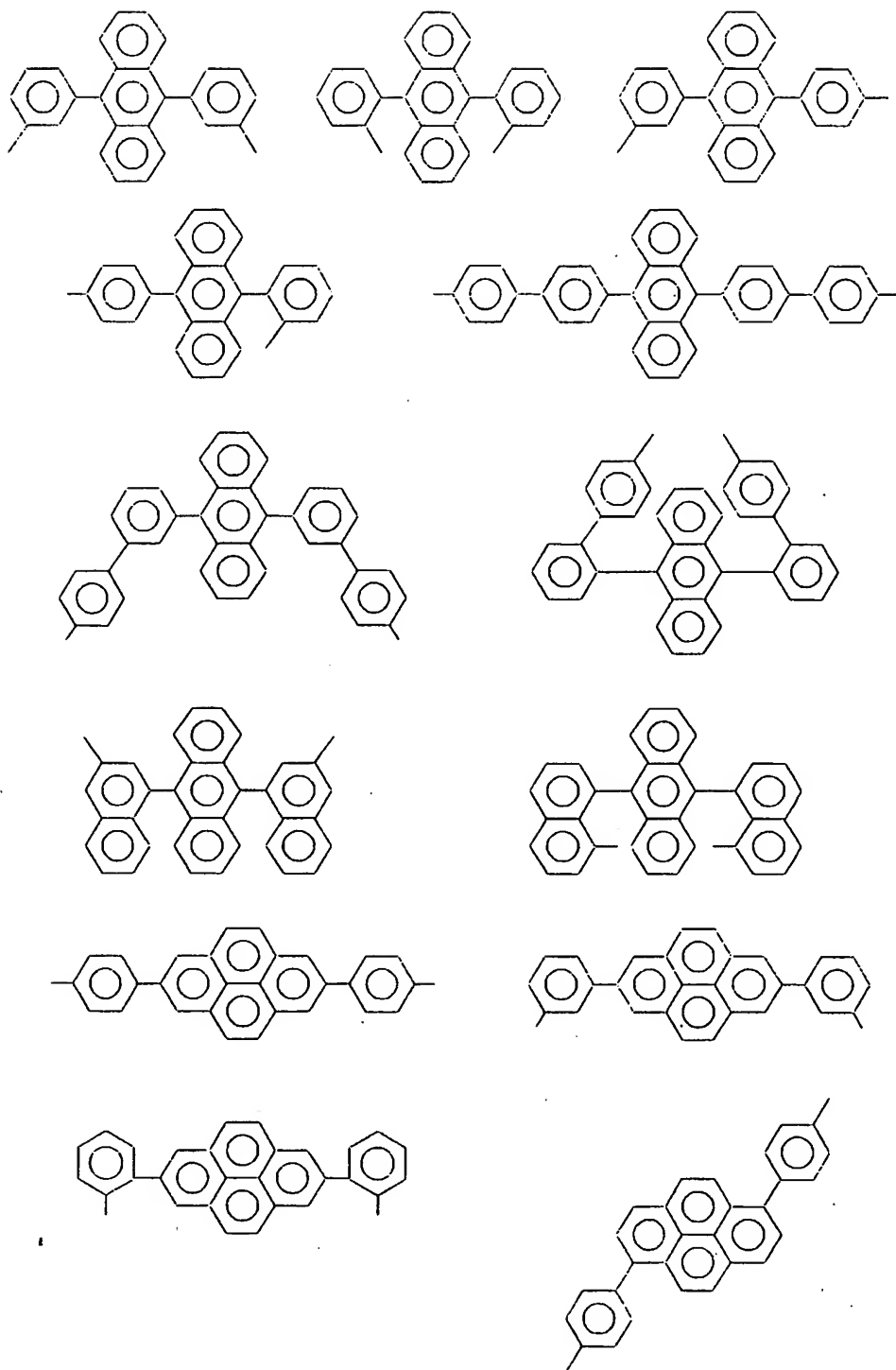
を含む。

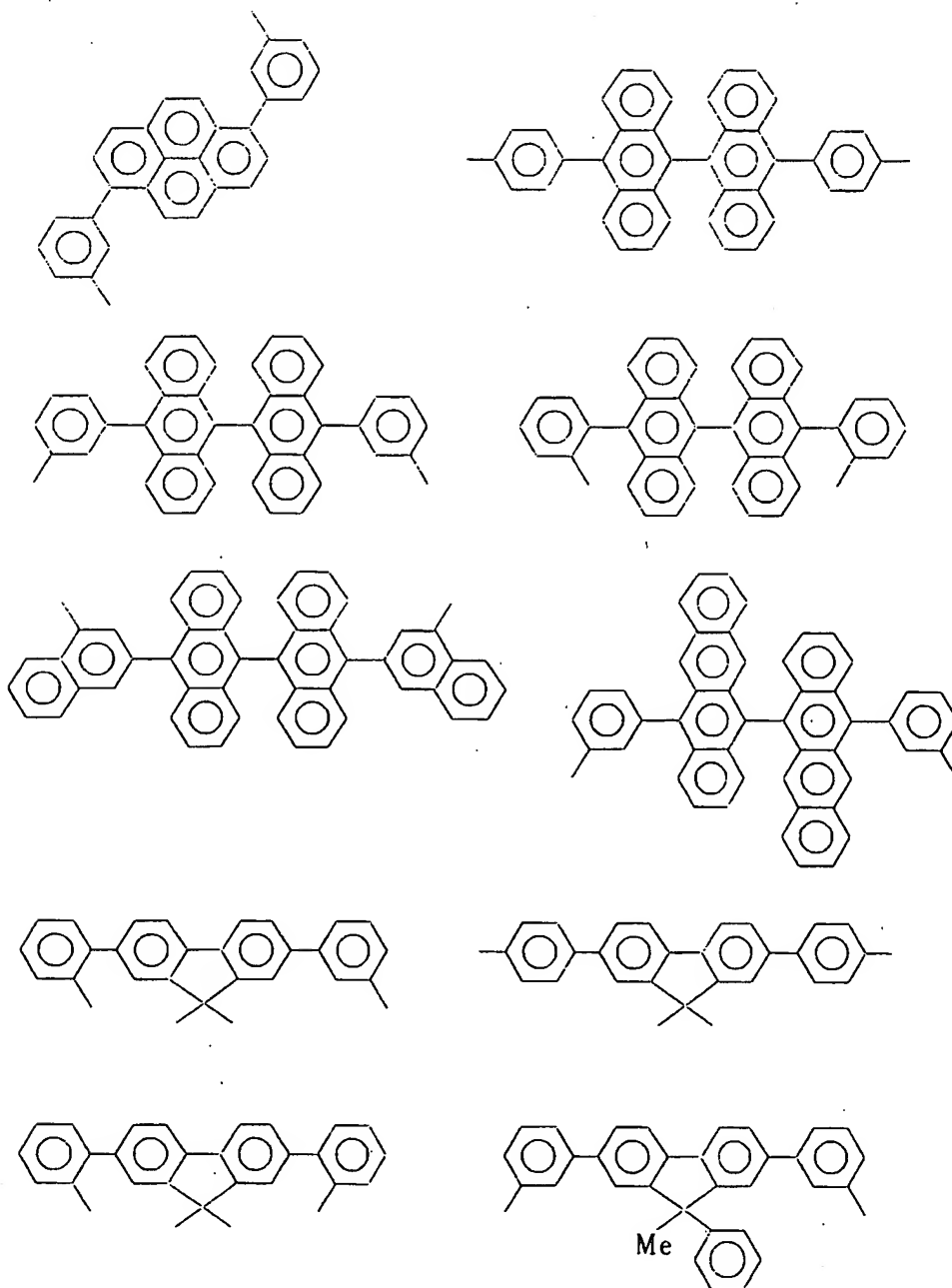
このように、本発明における一般式〔9〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することによりイオン化エネルギーが5.6 eV

以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に置換もしくは未置換のアントラセン核を有することにより、電子が注入がしやすい。

さらに、中心のアントラセン核 E が未置換である場合には、ガラス転移温度が 100°C 以下と低くなるので、上記したように少なくとも 2 つのアリール基置換、好ましくは 2～4 置換を行うことによりガラス転移温度が向上する。また、このような特定のビフェニル構造は、一般式〔9〕で示される化合物の可溶度を上げ、精製を容易にする。上記構造以外のパラ位にフェニル基がある場合には精製が困難で不純物が増加し、得られる有機 EL 素子の特性が悪化する。また、このようなアリール基置換により、分子同士の会合対形成が抑制され、蛍光量子効率が向上し、有機 EL 素子の発光効率が向上する。

本発明における一般式〔10〕で示される化合物の Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の 1, 3 ナフタレン、置換もしくは未置換の 1, 8 ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる 2 価の基を表し、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のピレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のペンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる 2 価の基を表す。具体例として、





が挙げられる。

また、 $X^5 \sim X^8$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔9〕と同様である。 $a \sim d$ は0～2の整数を表し、 $a + b + c + d \leq 2$ である。 e は0もしくは1、 f は1もしくは2を表す。た

だし、 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 $a = b = c = d$ で、かつ Ar^1 と Ar^3 が共に p -フェニレン基の場合を除く。

このように、本発明における一般式〔10〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することによりイオン化エネルギーが5.6 eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料、特に発光材料として優れている。また、中心に縮合環を含むポリフェニル構造により、電子が注入がしやすい。

また、ポリフェニル構造とジアミン構造を併せ持つことにより、非晶質の安定な薄膜が形成でき、ガラス転移温度が 100°C 以上であり耐熱性に優れる。さらに、一般式〔2〕の構造を2つ以上含む場合には、薄膜形成の際に蒸着により熱分解するため、 $a + b + c + d \leq 2$ とする必要がある。 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 Ar^1 と Ar^3 を上記のような特定構造とすることにより、化合物の熱分解や蒸着時の酸化が避けられる。

本発明の有機EL素子で使用する材料及び新規化合物における一般式〔11〕及び〔11'〕で示される化合物のFは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～21のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、フルオランテンなどから形成されるか又は2価の基などが挙げられる。

一般式〔11〕及び〔11'〕において、 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。ただし、 $a + b + c + d > 0$ である。

このように、本発明における一般式〔11〕及び〔11'〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが5.6 eV以下と

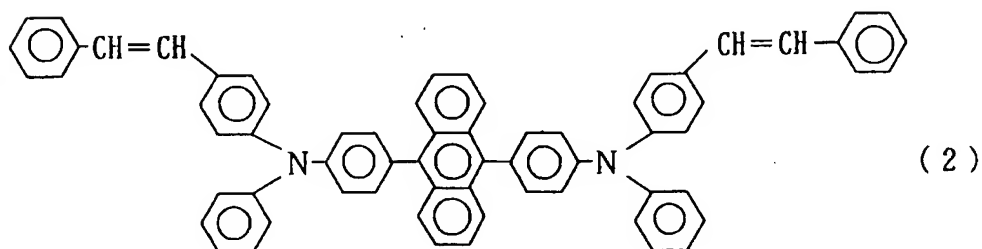
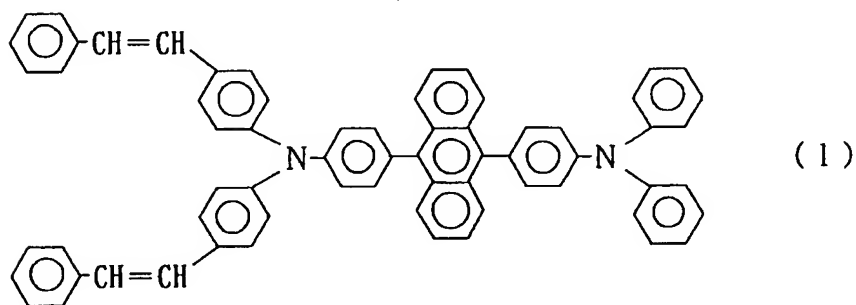
なり、発光層中に添加されることにより発光層への正孔注入性を向上させると共に、正孔捕捉することによで発光層での電子と正孔のバランス（量比）を改善し、発光効率及び寿命が改善される。単一の有機ELED素子用材料として上記化合物〔11〕又は〔11'〕を単独で発光層として用いた場合に比べ、発光効率及び寿命が改善される。

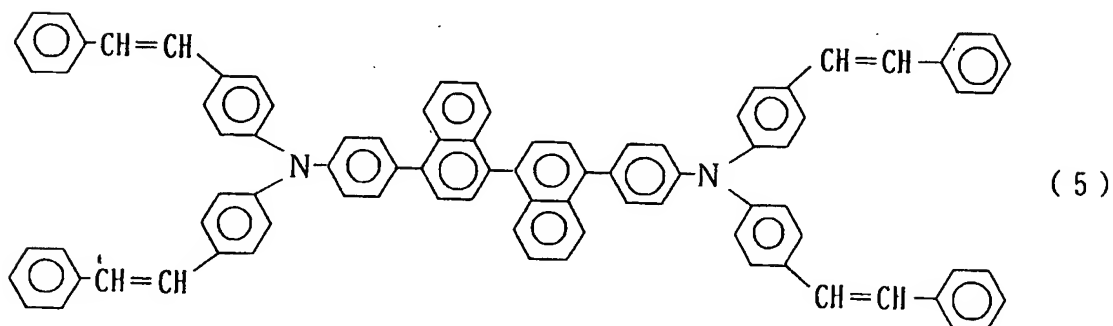
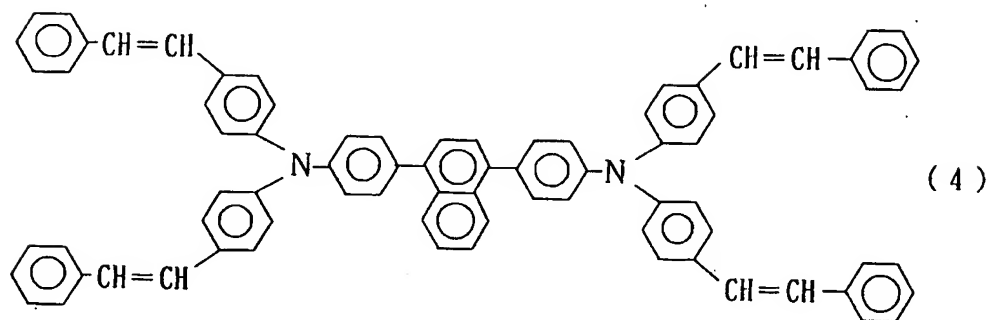
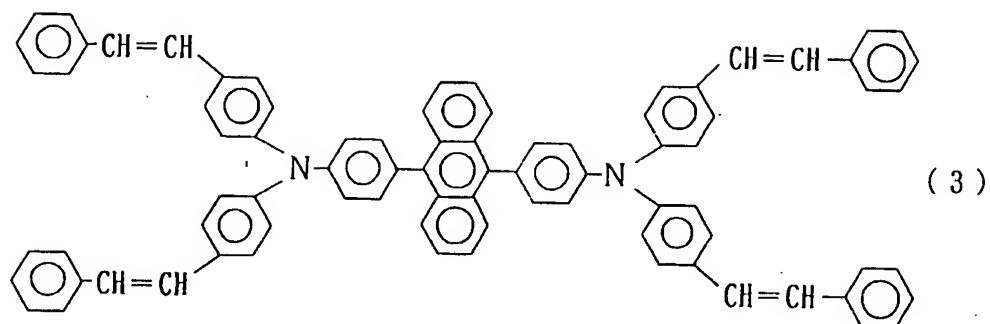
尚、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 が単結合又は炭素環結合などで連結した化合物は、ガラス転移温度が向上し耐熱性が優れる。

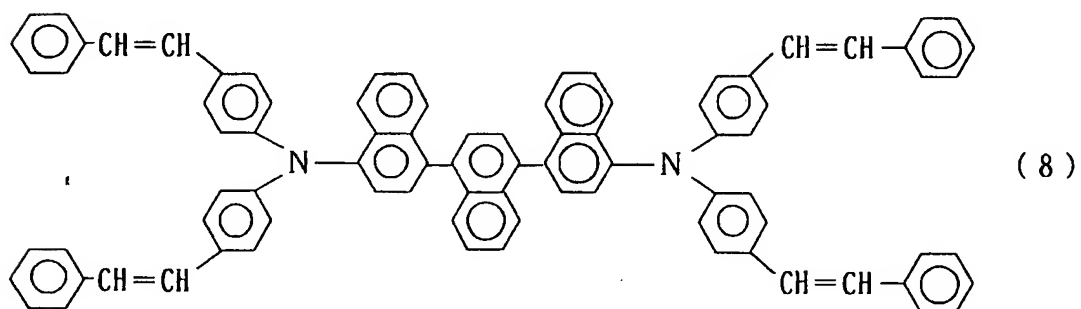
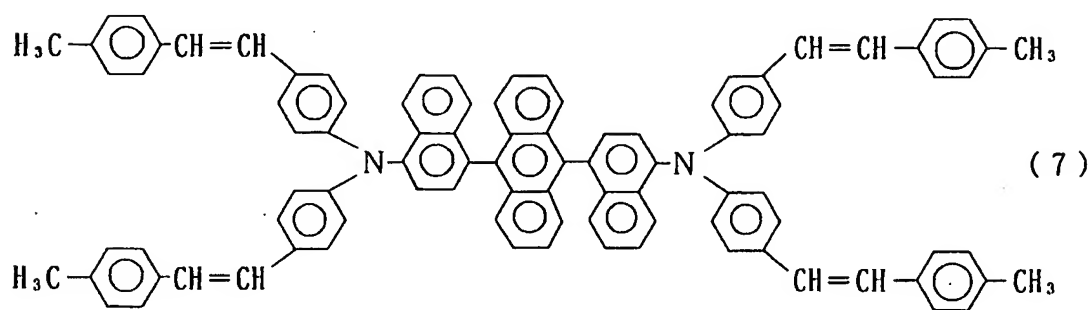
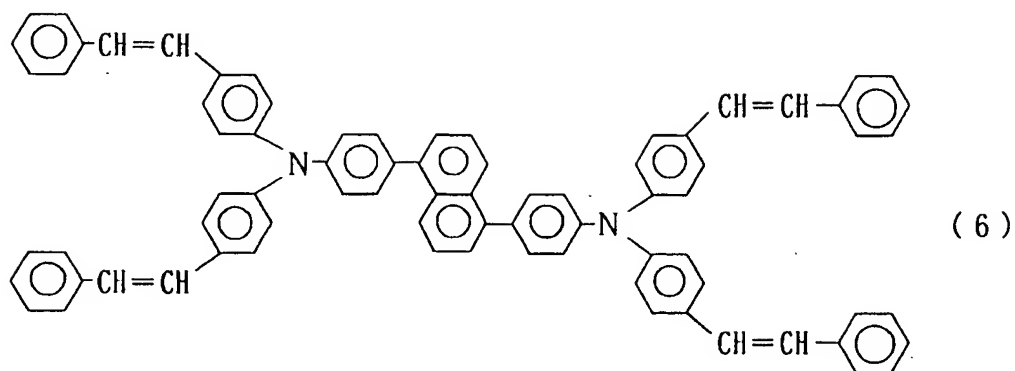
本発明における一般式〔12〕～〔14〕で示される基における $R^{5'}$ ～ $R^{34'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。 $R^{5'}$ ～ $R^{34'}$ の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α 、 α -メチルフェニルベンジル基、 α 、 α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル

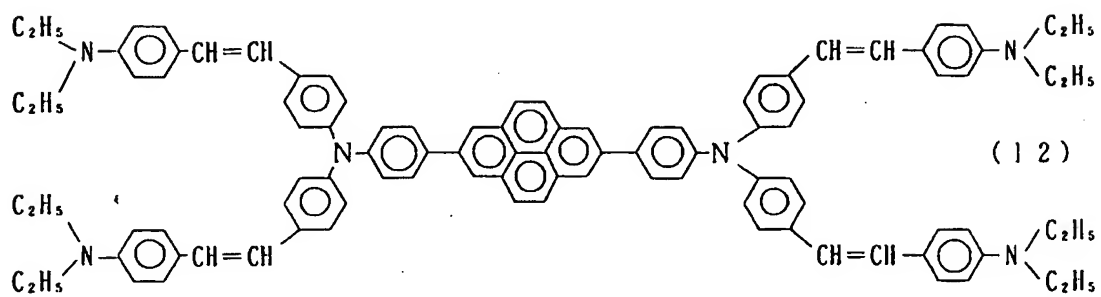
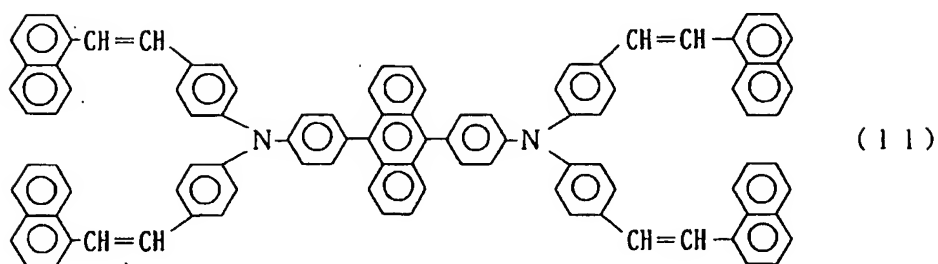
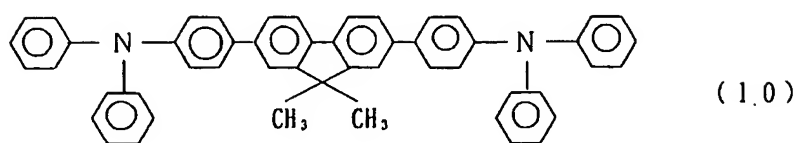
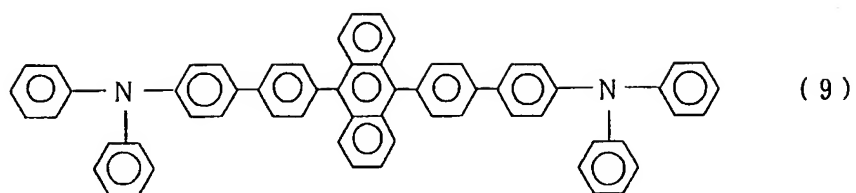
基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

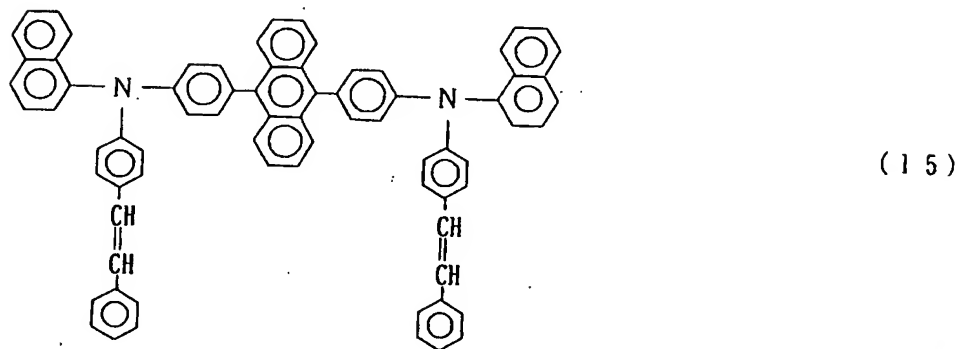
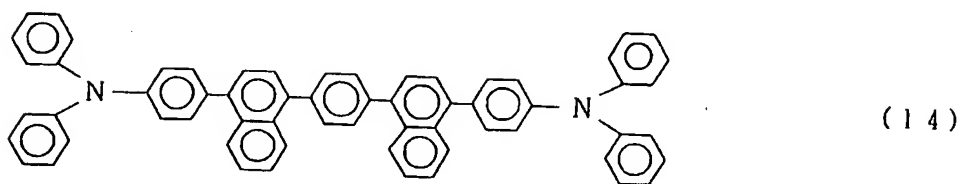
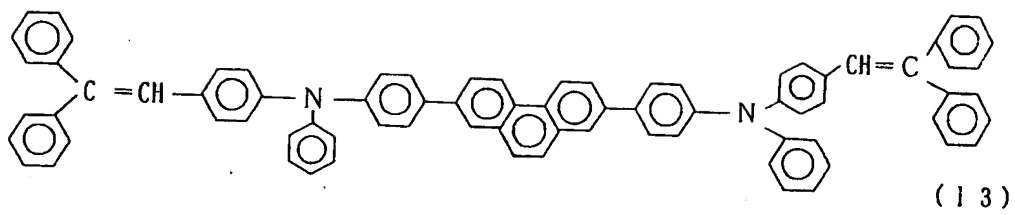
以下に、本発明の一般式〔１〕の化合物の代表例（１）～（２８）、一般式〔３〕～〔６〕の化合物の代表例（２９）～（５６）、一般式〔７〕の化合物の代表例（５７）～（７４）、一般式〔８〕の化合物の代表例（７５）～（８６）、一般式〔９〕の化合物の代表例（８７）～（１０４）、一般式〔１０〕の化合物の代表例（１０５）～（１２６）、一般式〔１１〕及び〔１１'〕の化合物の代表例（１２７）～（１４１）を例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。

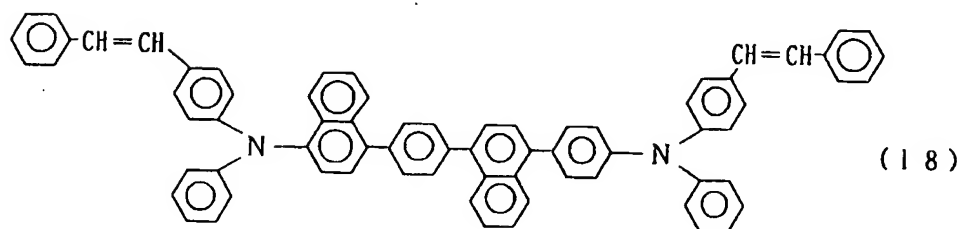
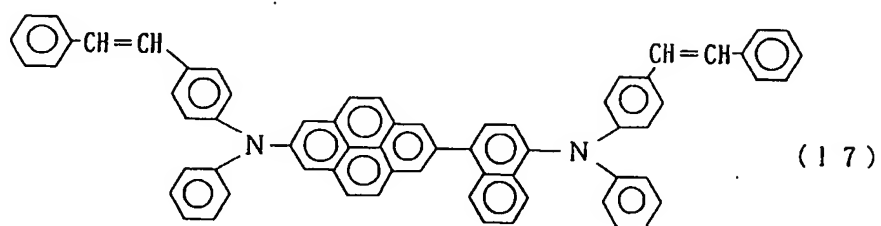
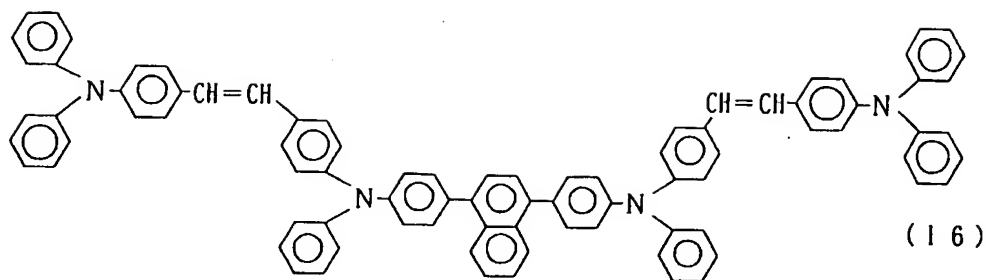


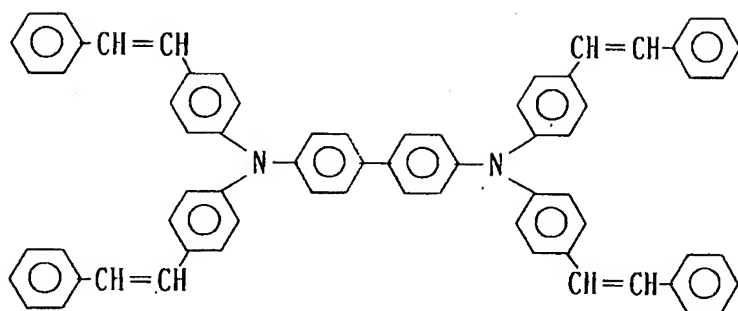




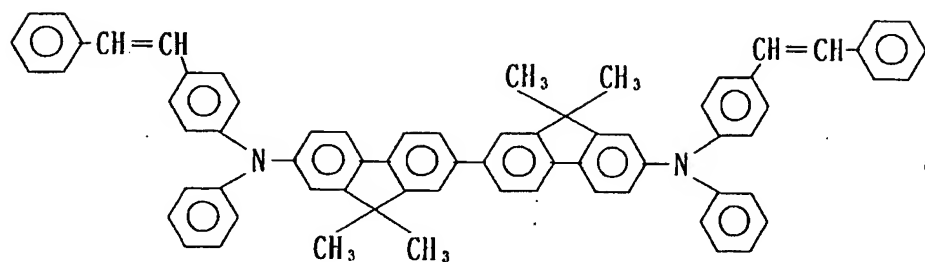




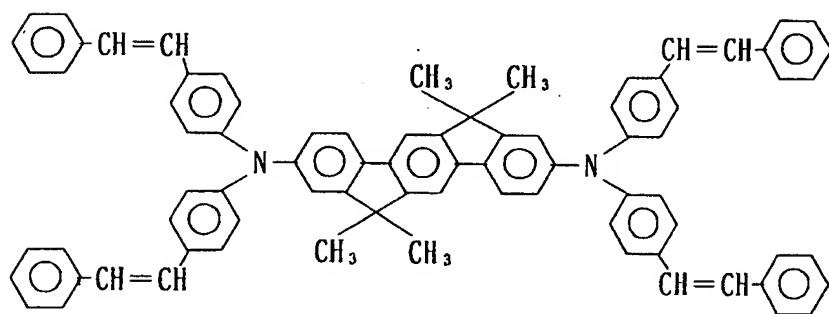




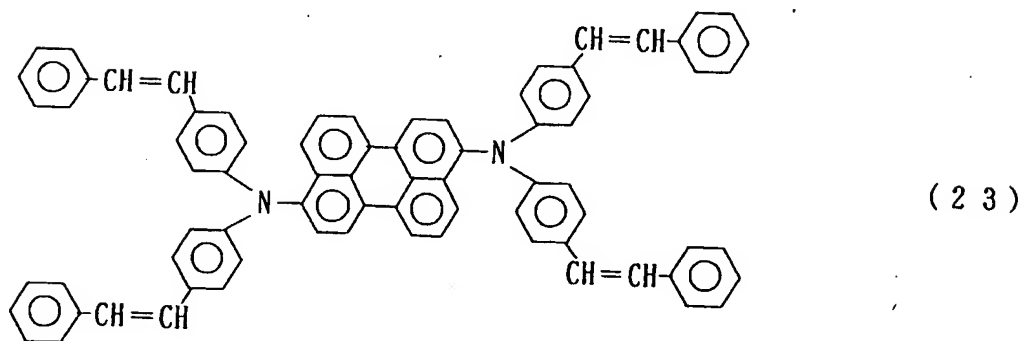
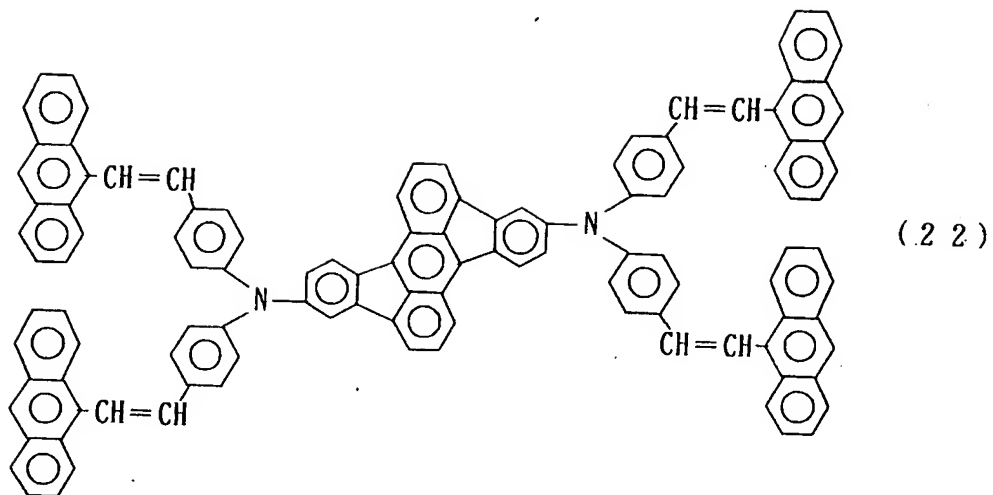
(1 9)

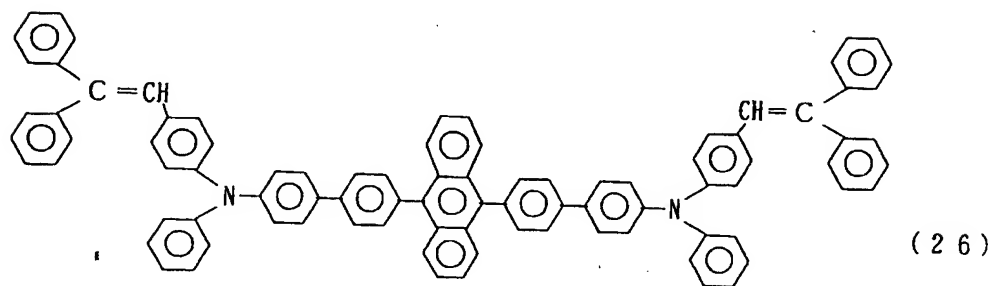
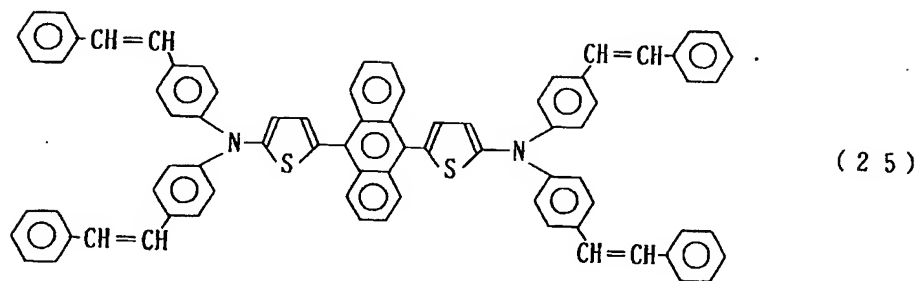
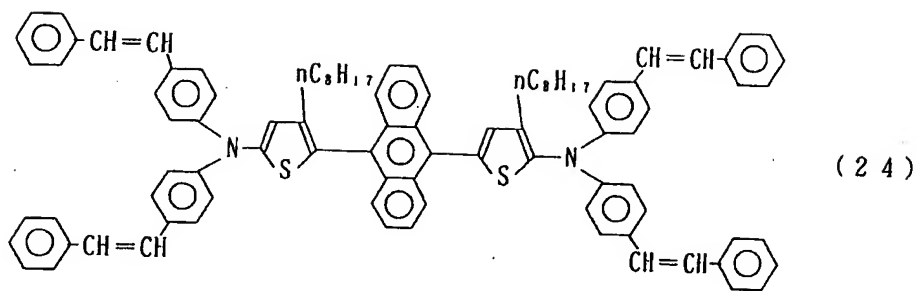


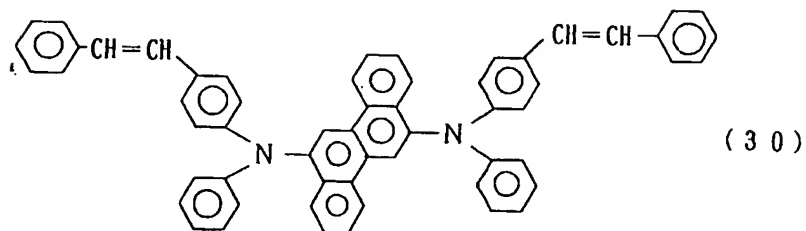
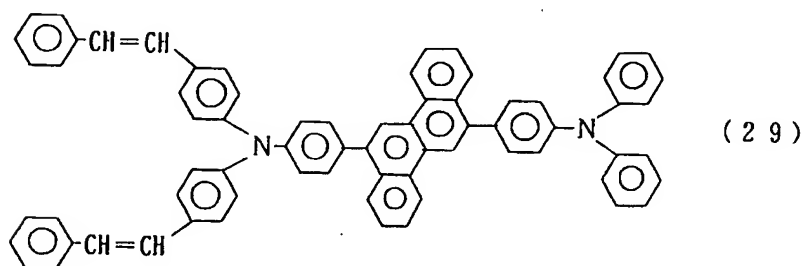
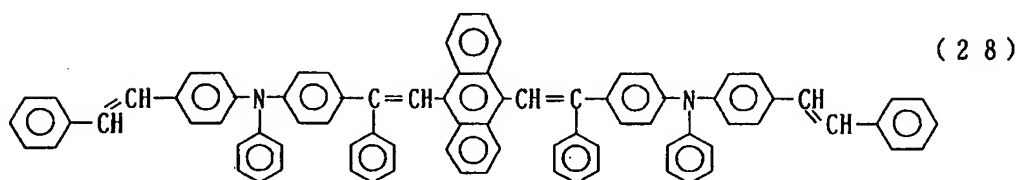
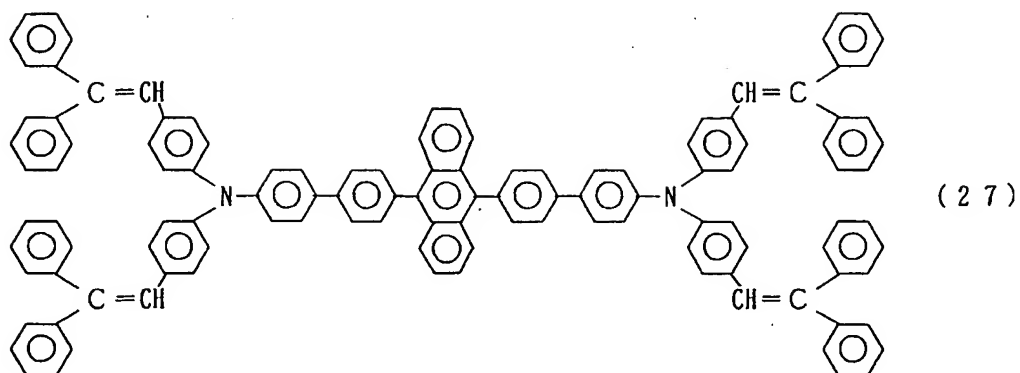
(2 0)

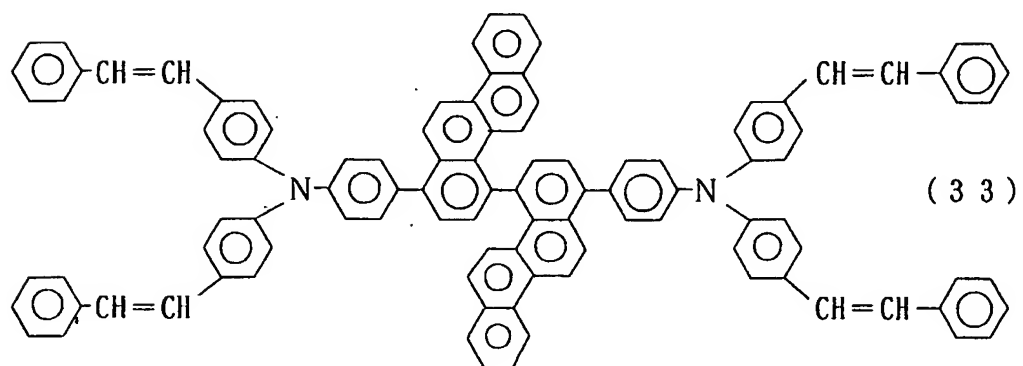
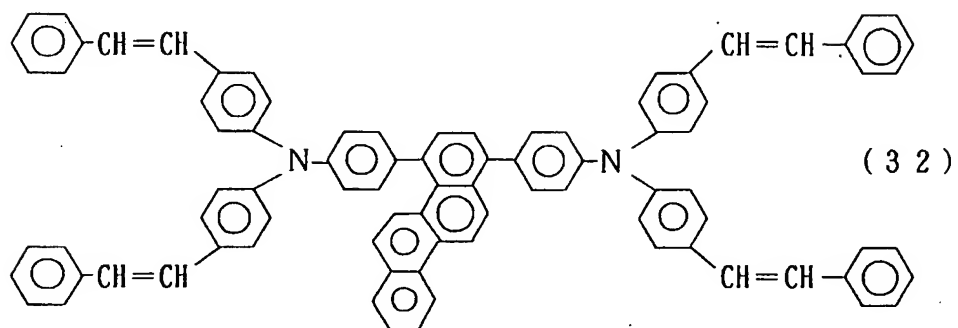
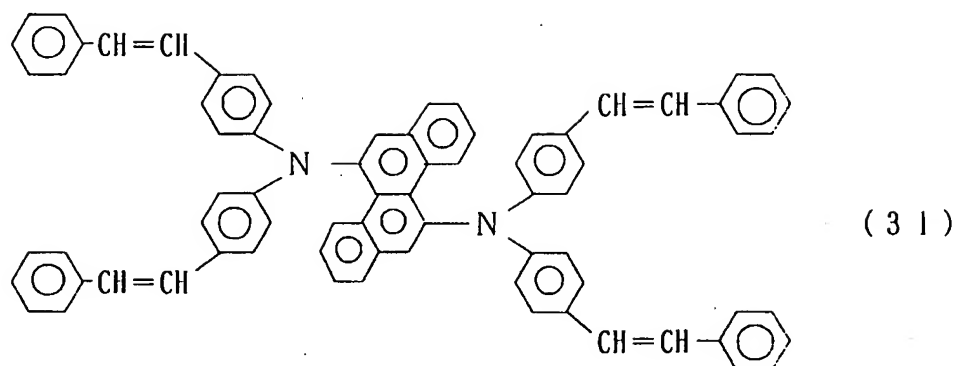


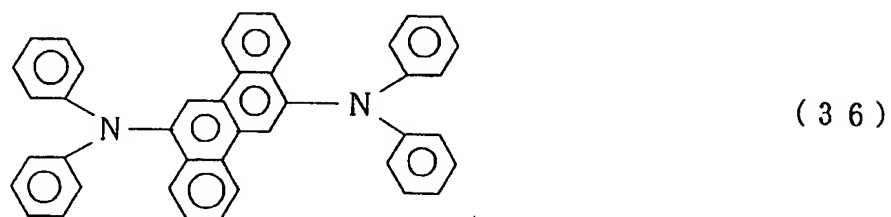
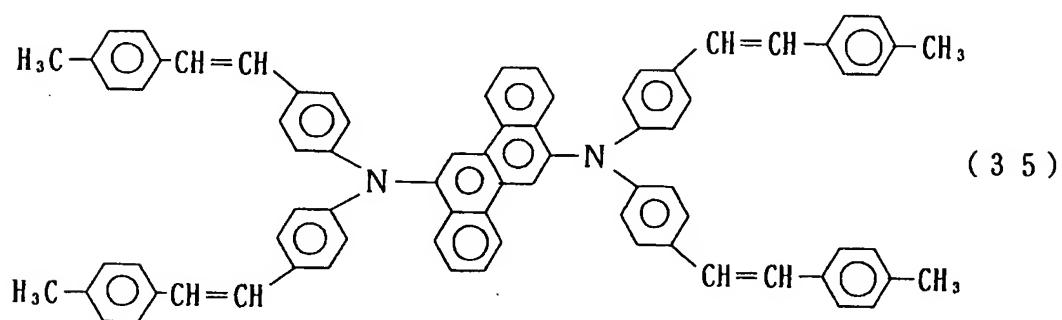
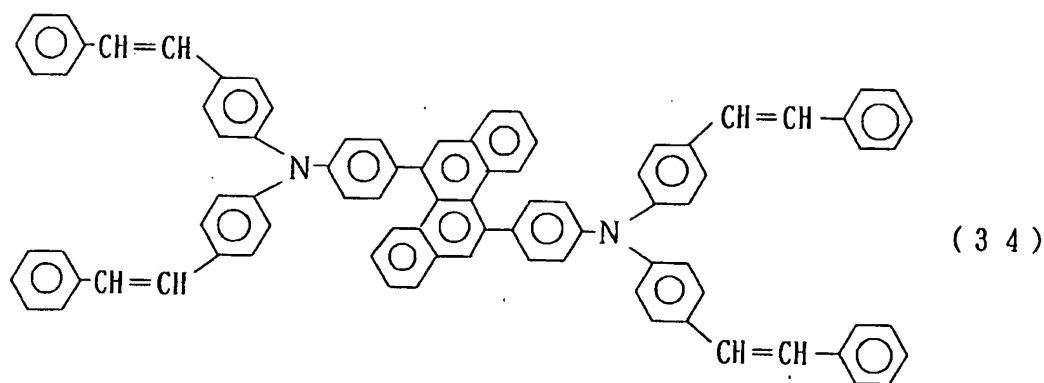
(2 1)

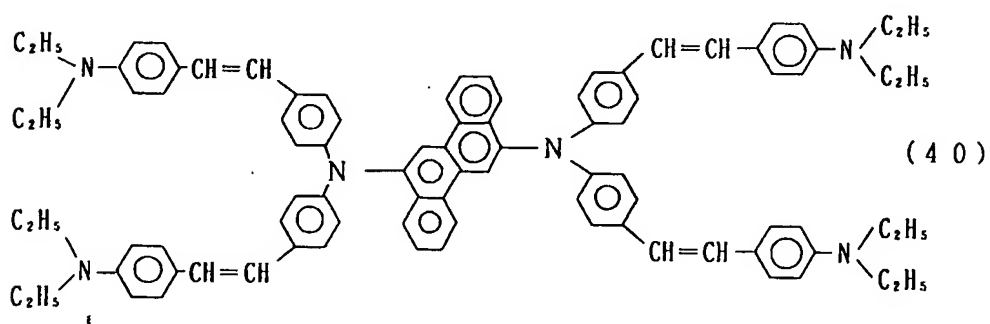
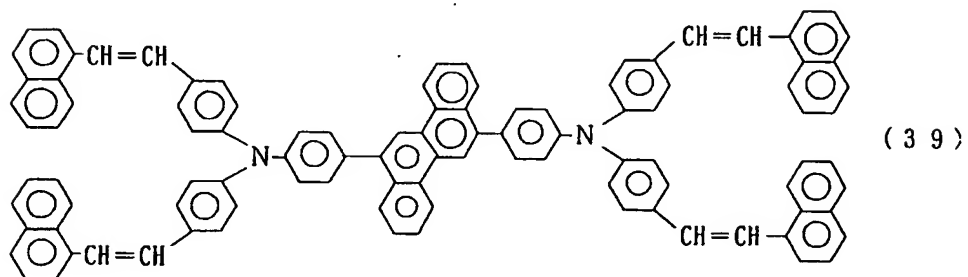
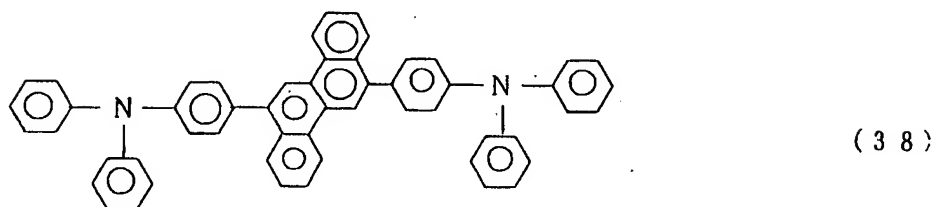
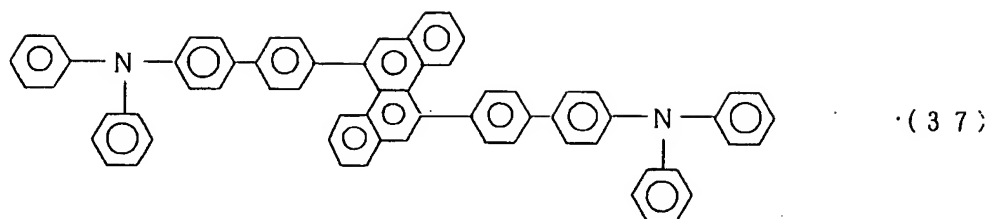


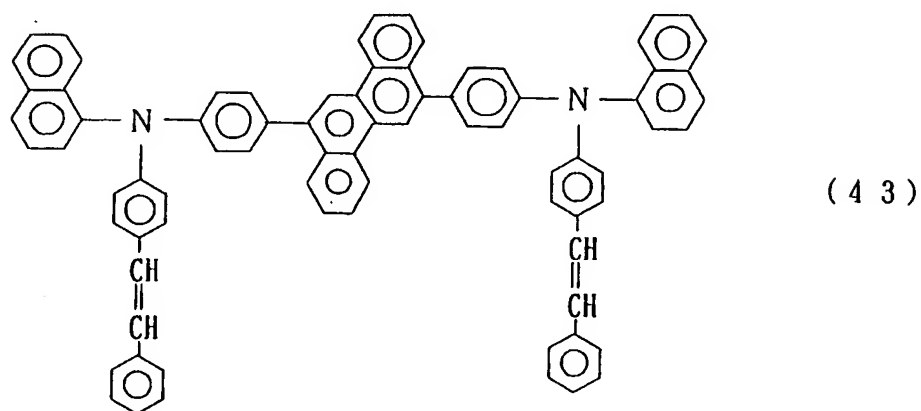
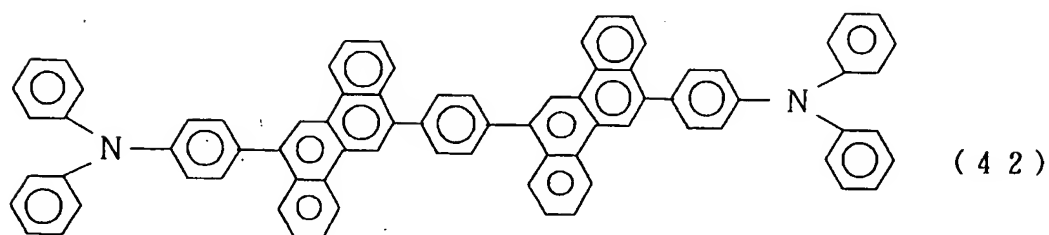
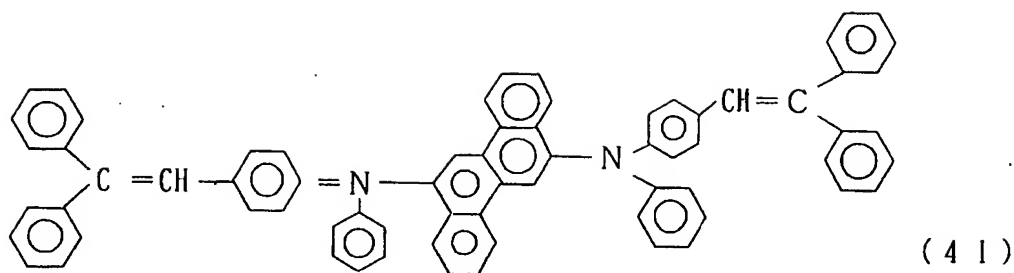


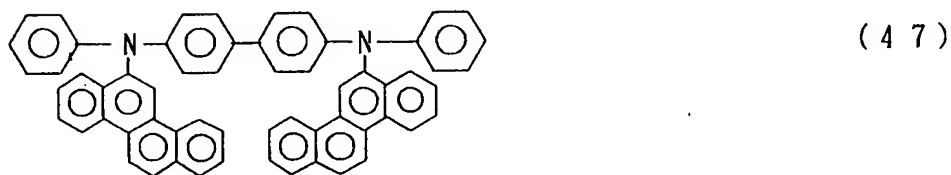
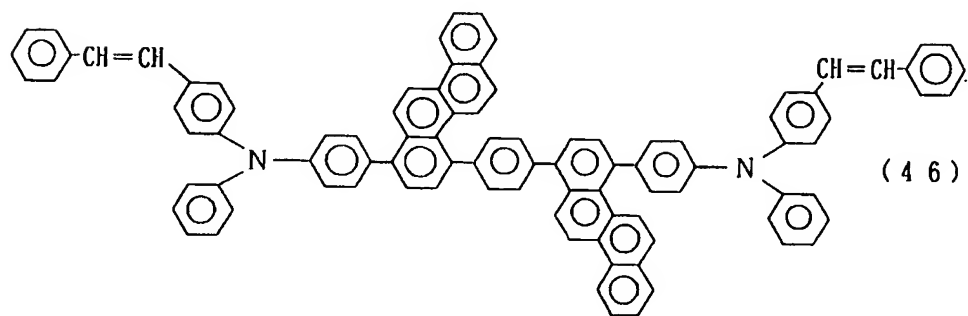
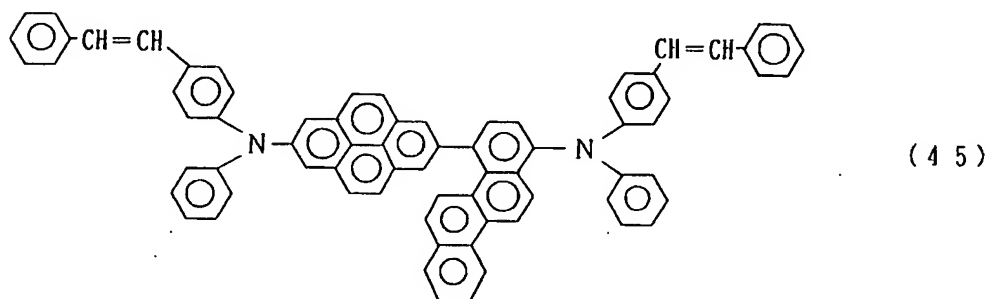
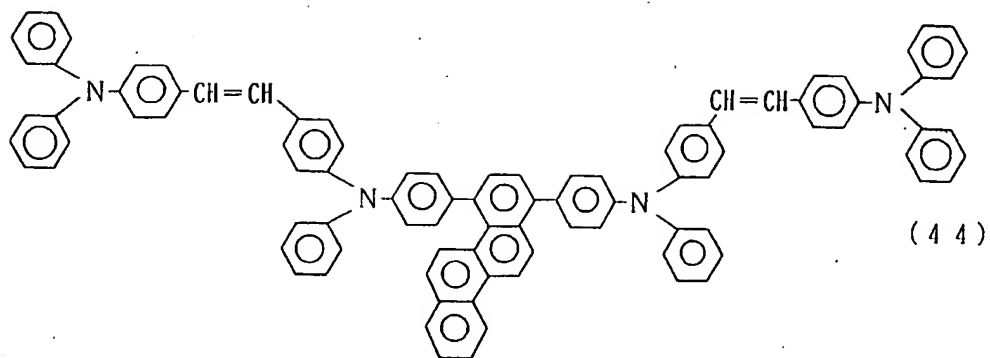


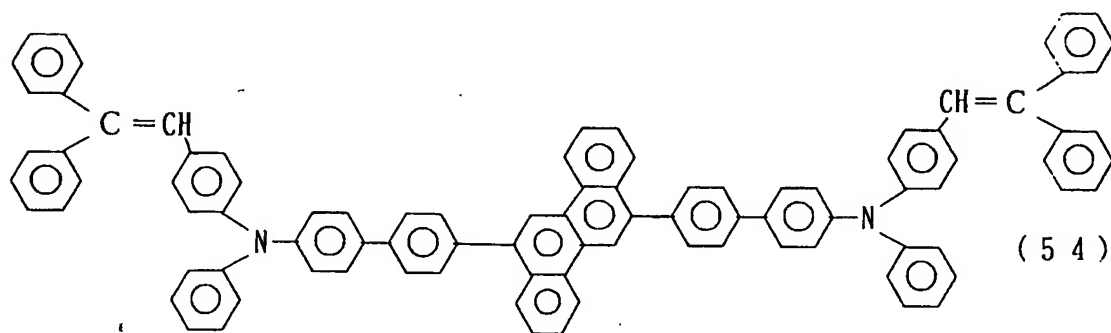
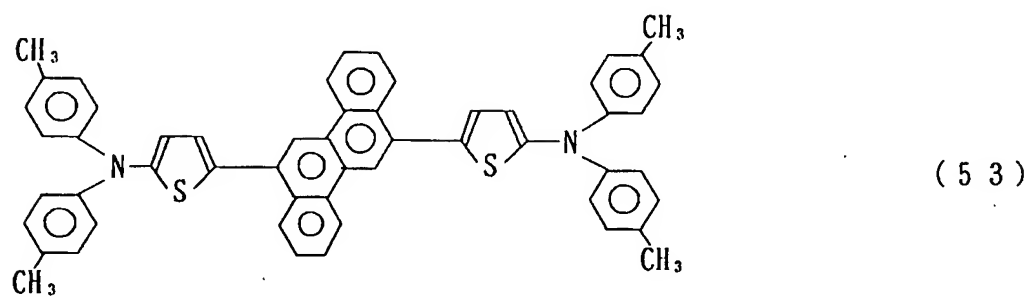
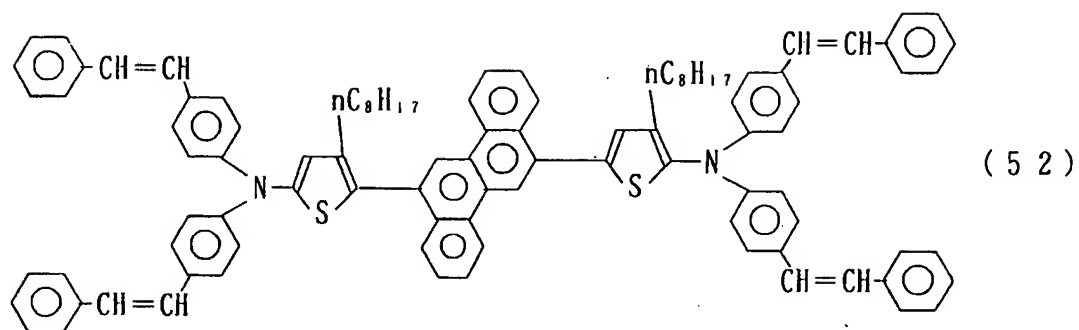


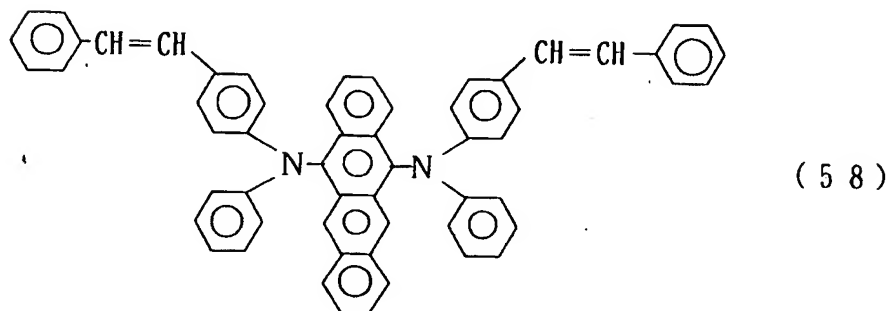
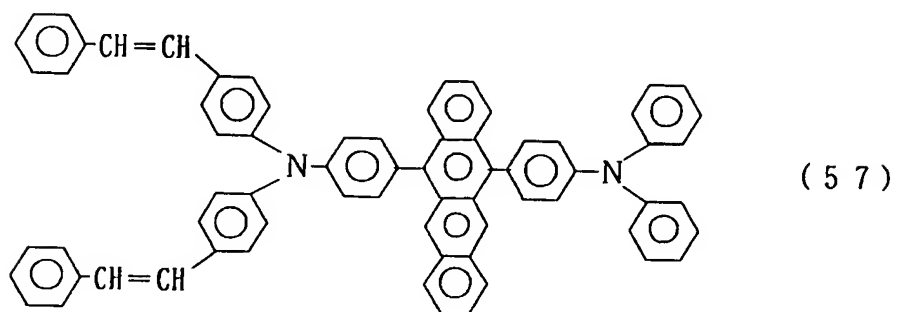
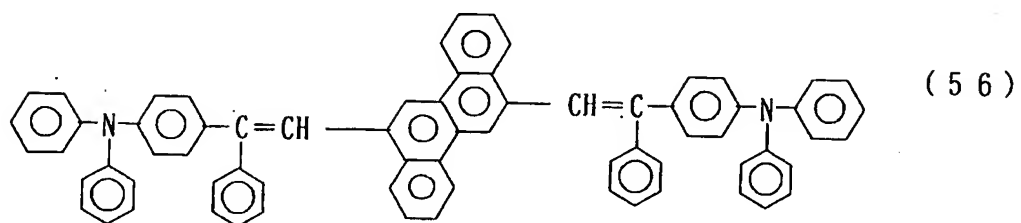
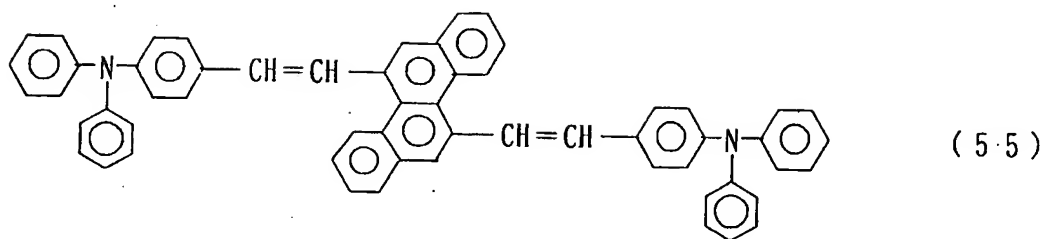


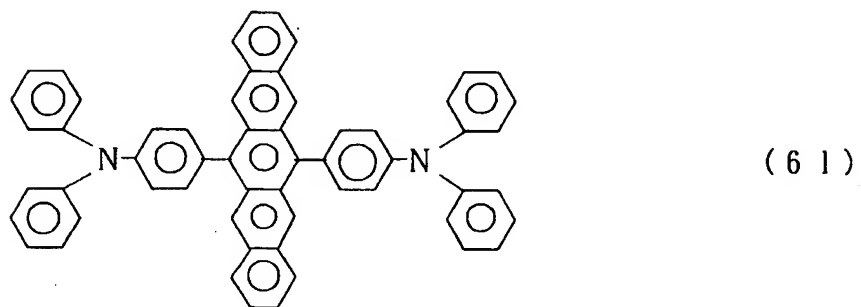
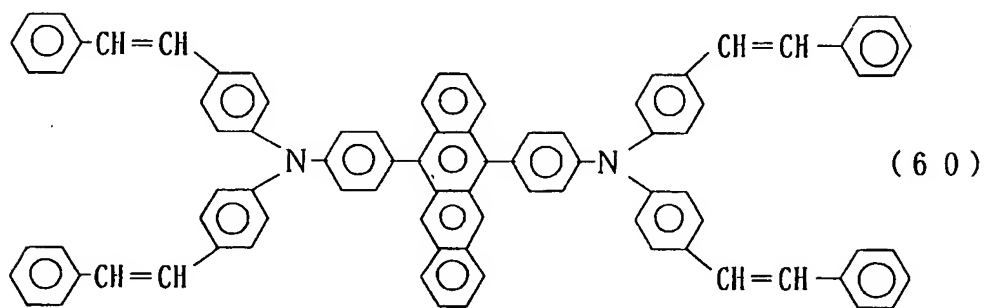
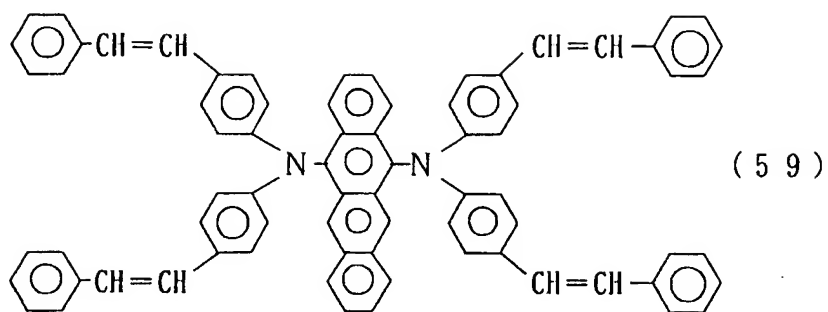


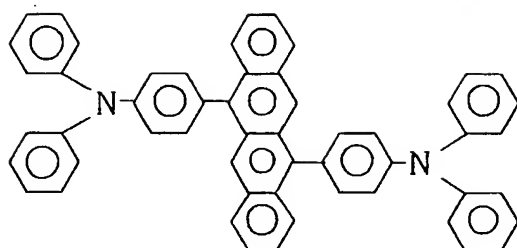




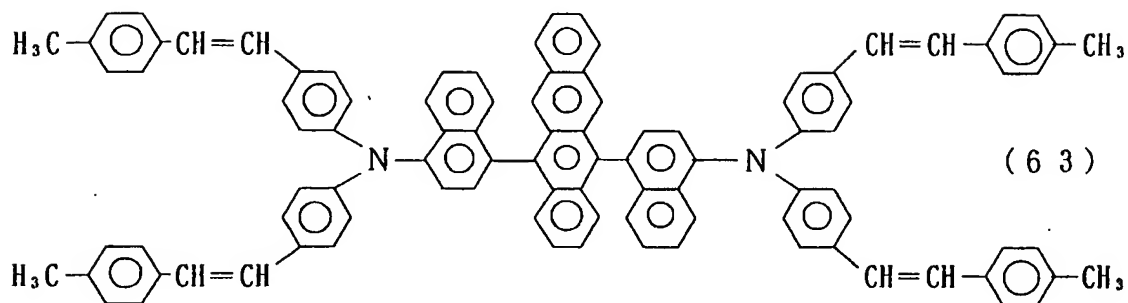




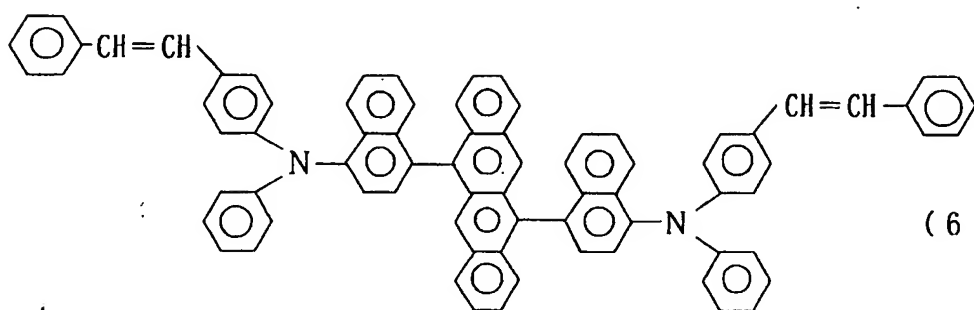




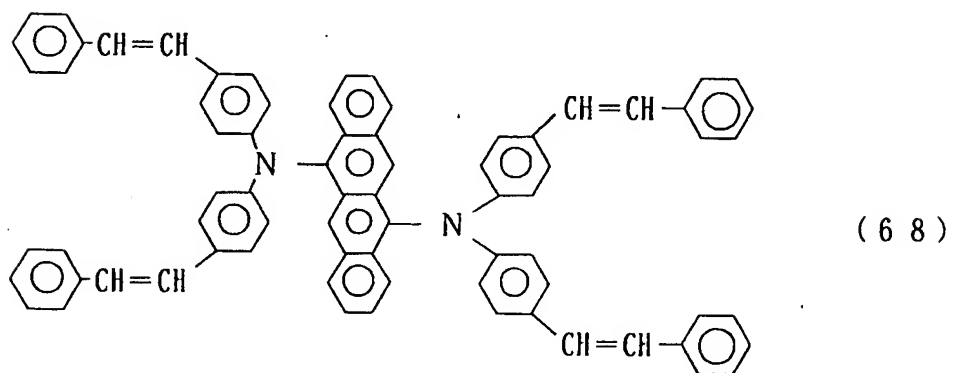
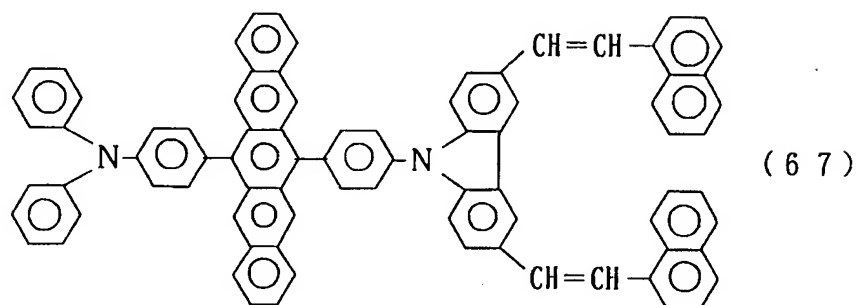
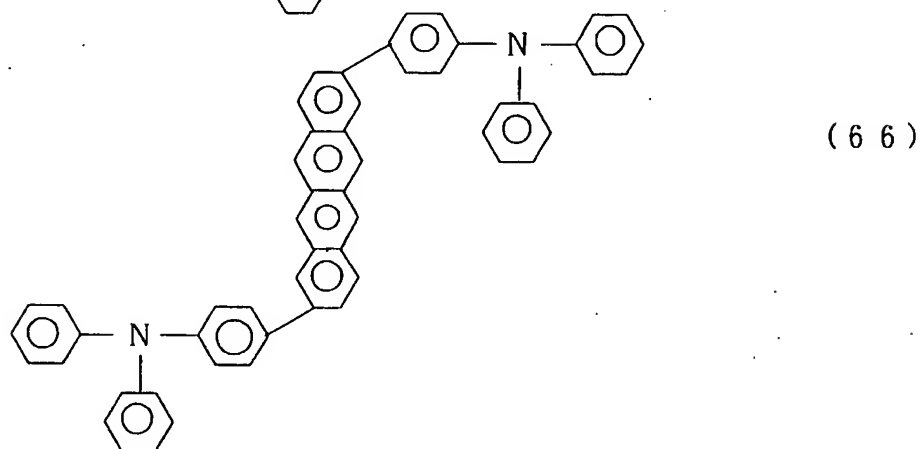
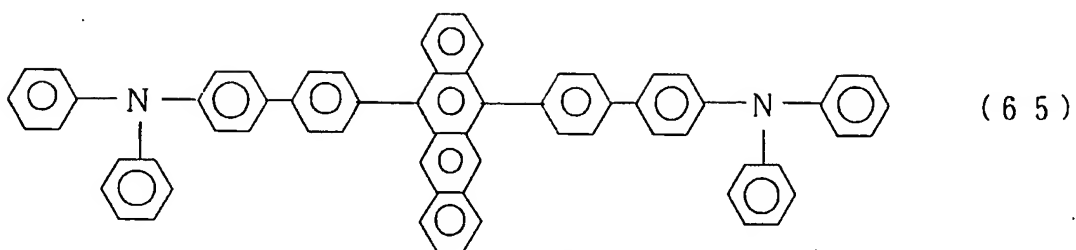
(6 2)

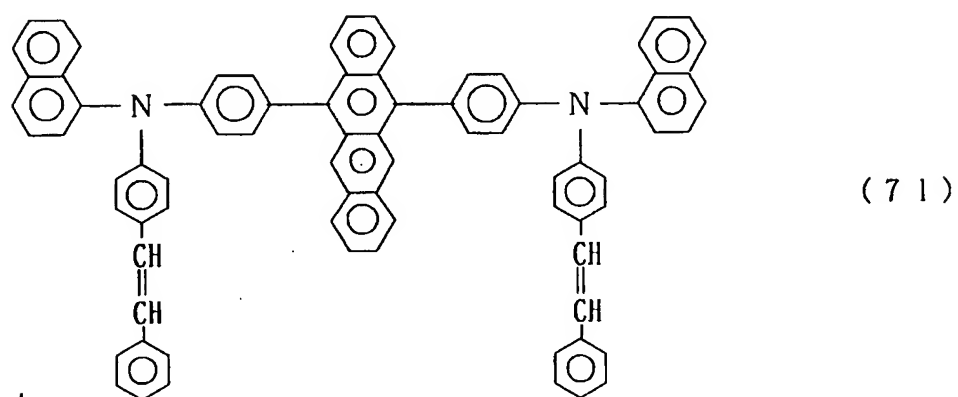
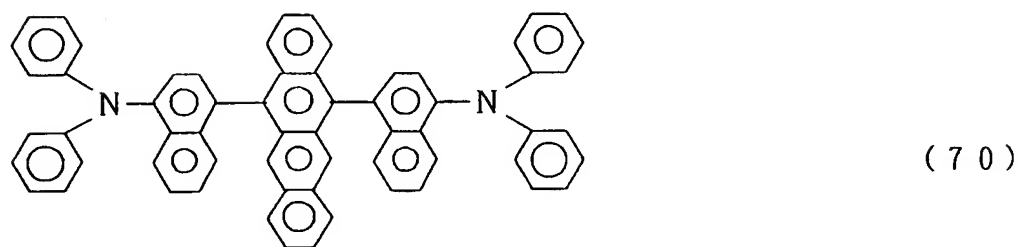
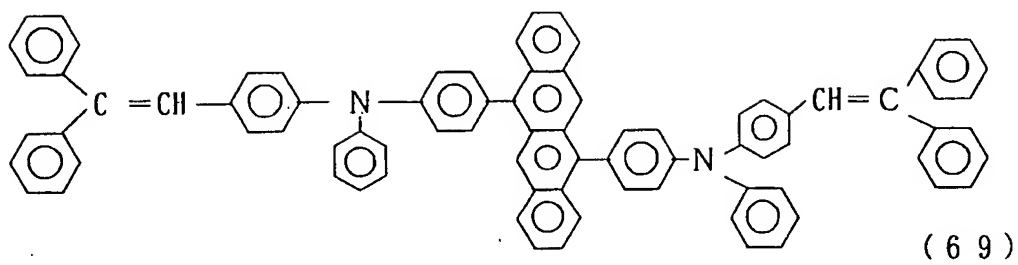


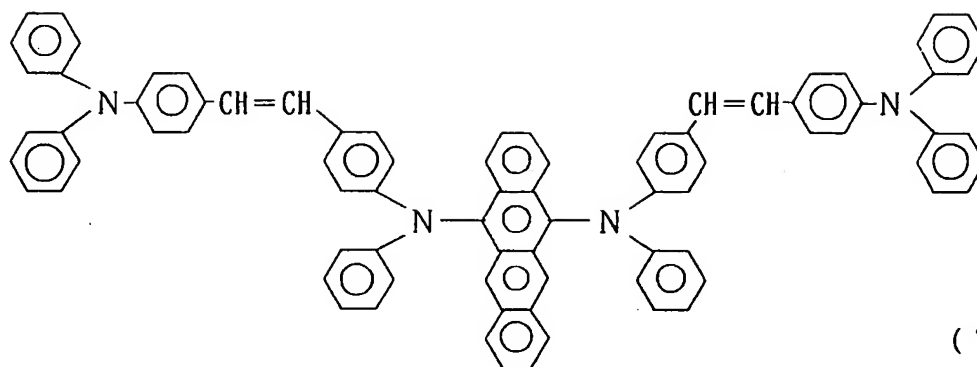
(6 3)



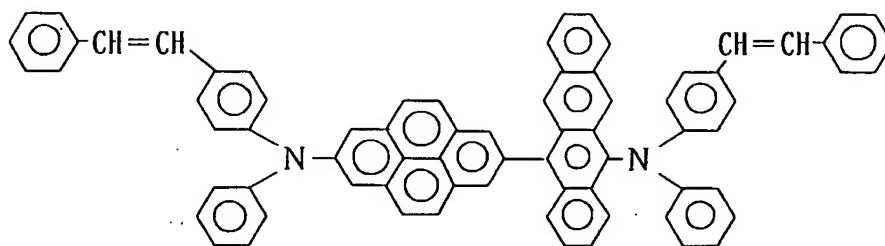
(6 4)



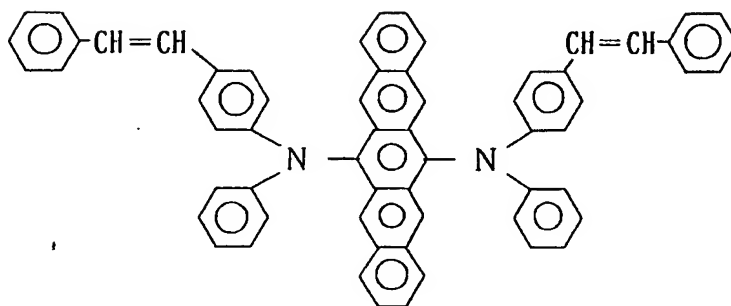




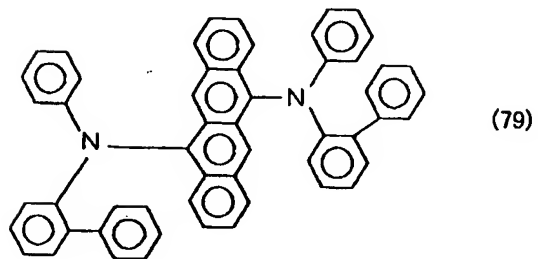
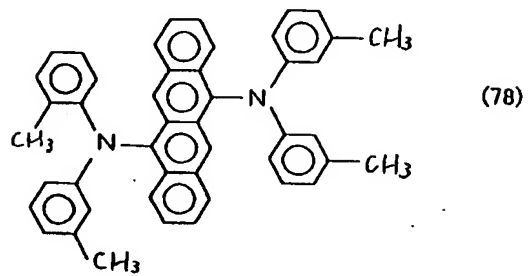
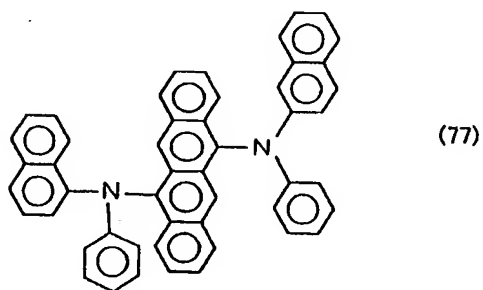
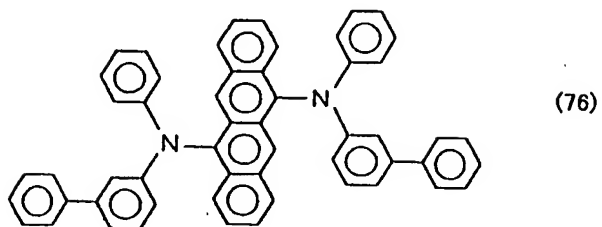
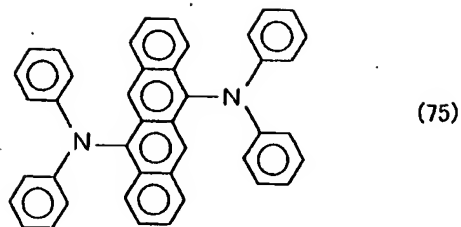
(7 2)

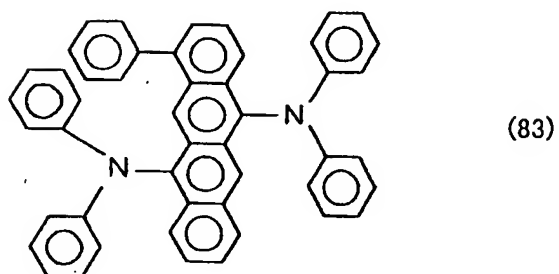
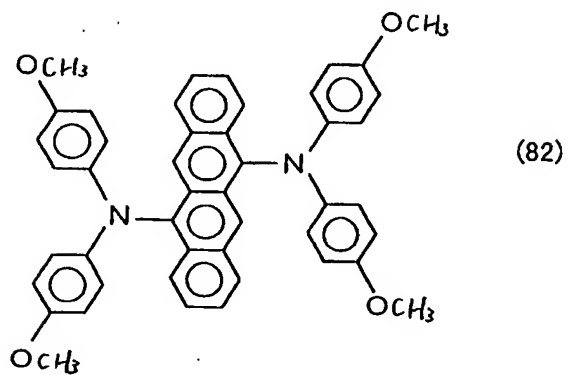
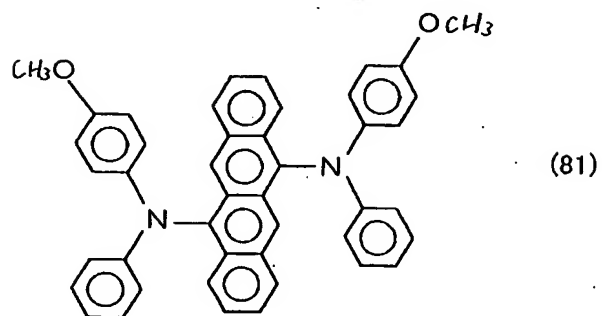
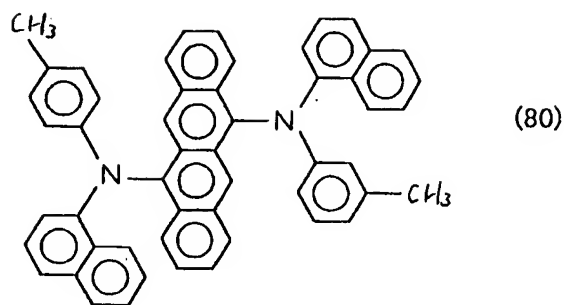


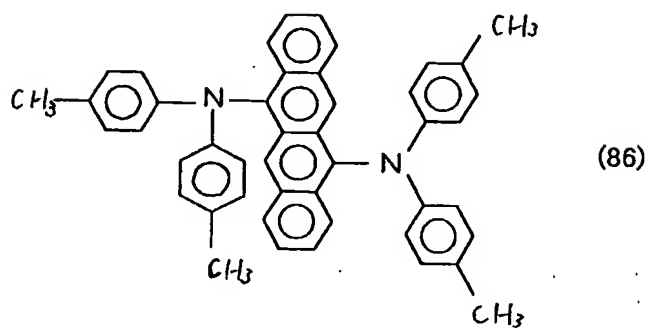
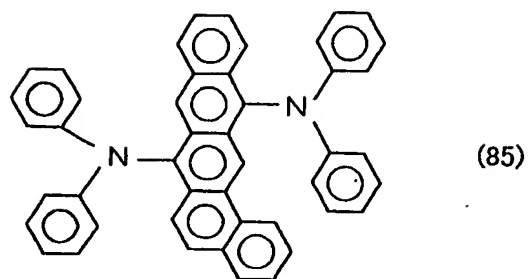
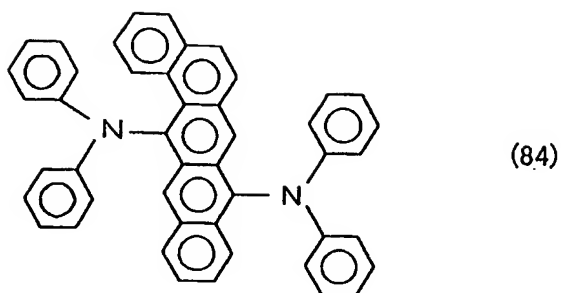
(7 3)



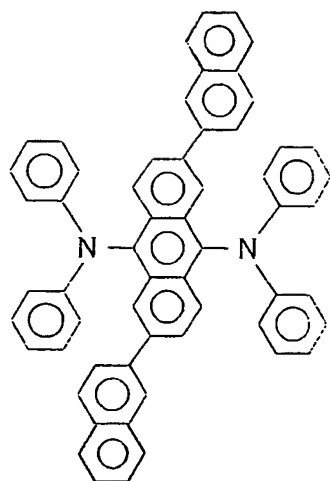
(7 4)



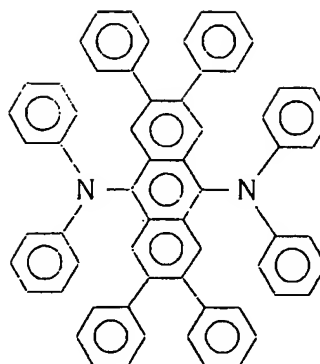




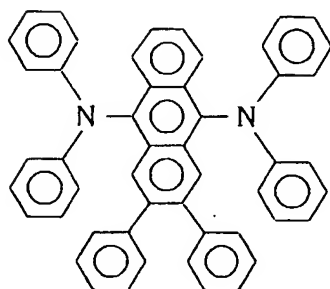
(8 7)



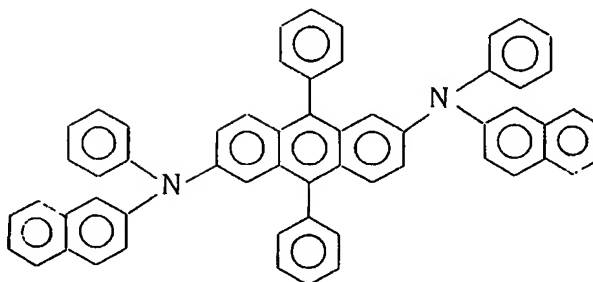
(8 8)



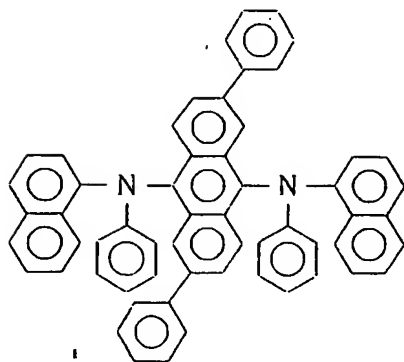
(8 9)



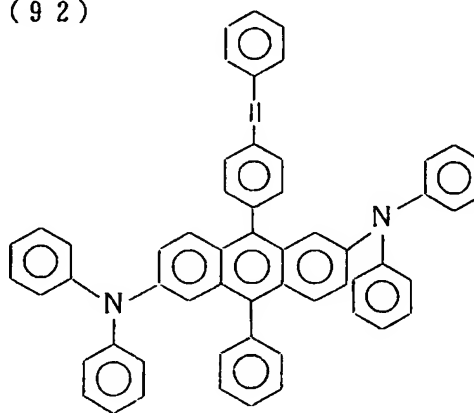
(9 0)



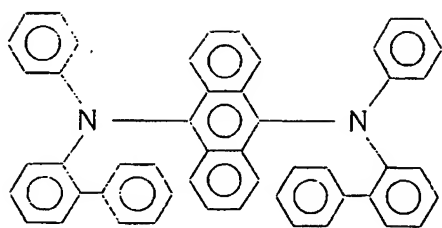
(9 1)



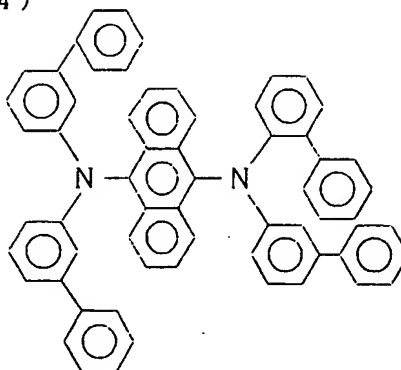
(9 2)



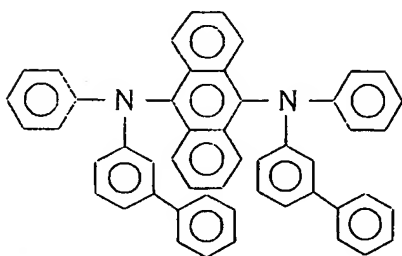
(9 3)



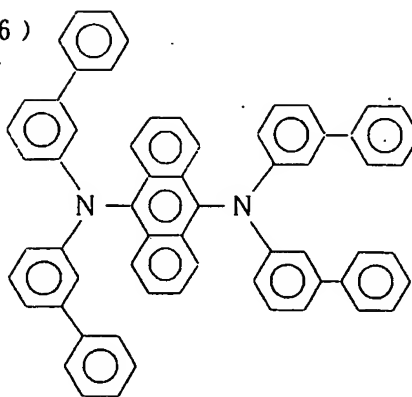
(9 4)



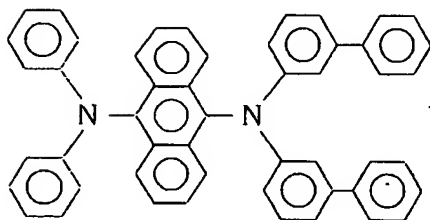
(9 5)



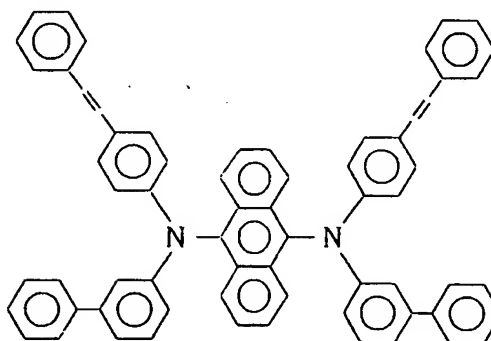
(9 6)



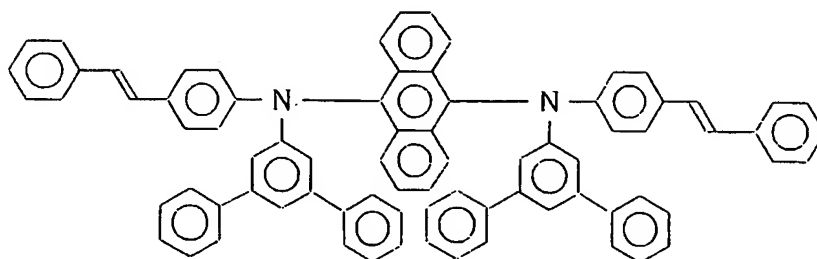
(9 7)



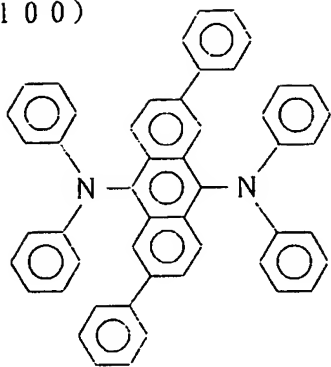
(9 8)



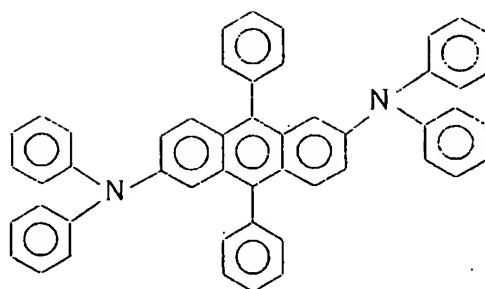
(9 9)



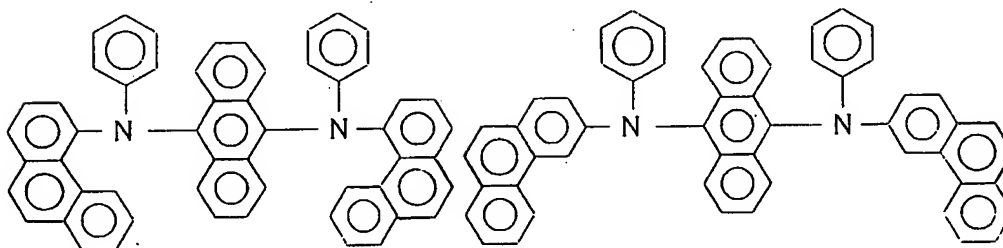
(100)



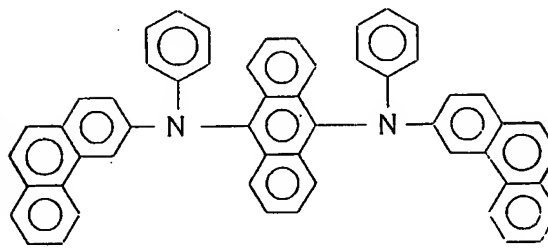
(101)



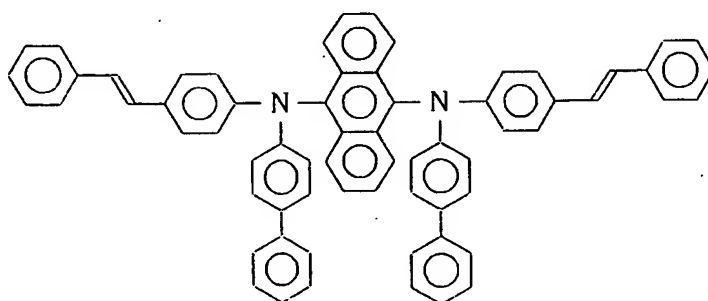
(102)



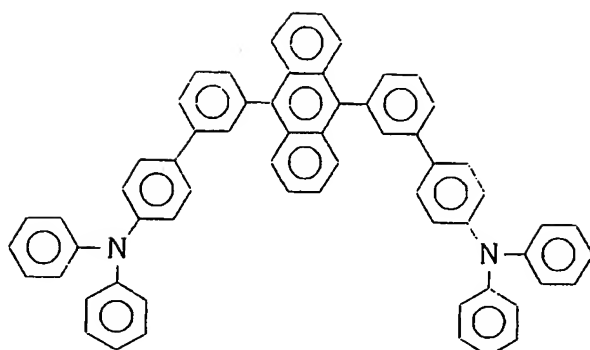
(103)



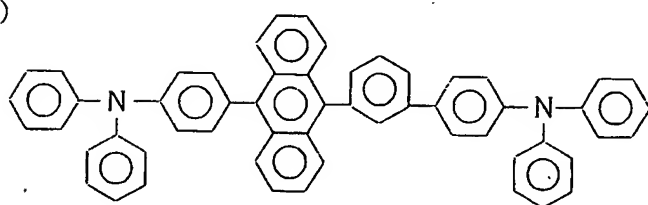
(104)



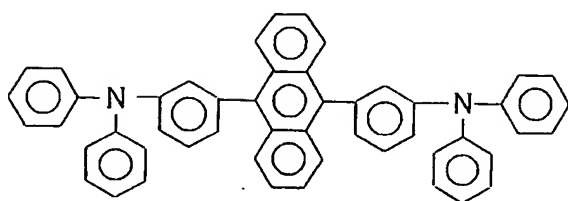
(105)



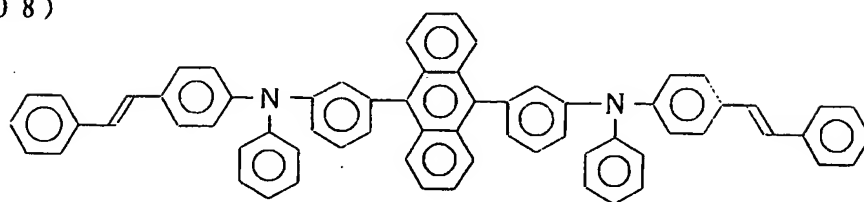
(106)



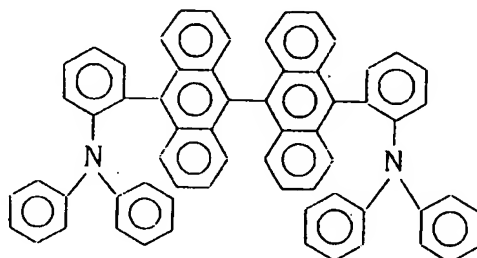
(107)



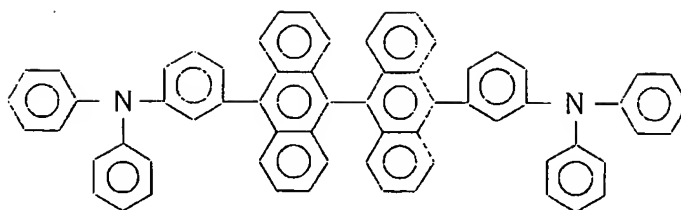
(108)



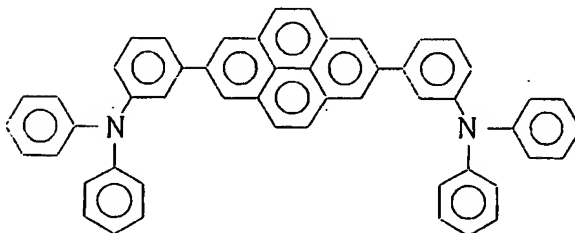
(109)



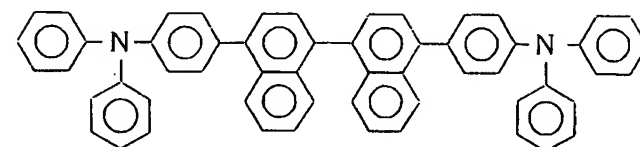
(110)



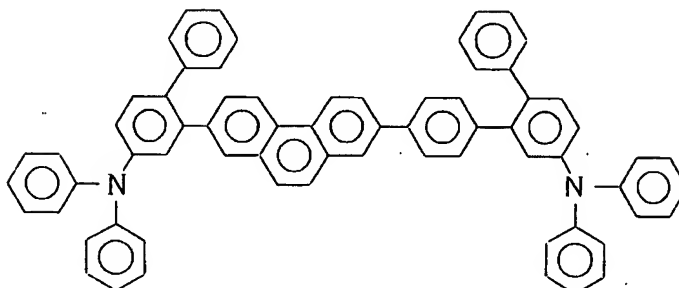
(111)



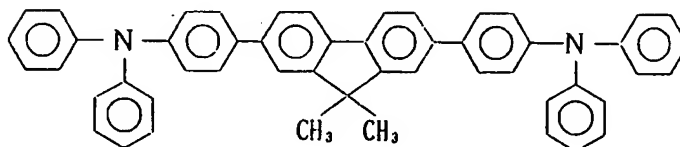
(112)



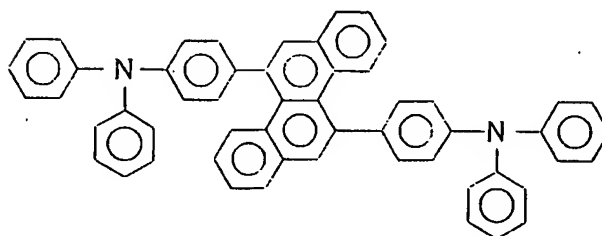
(113)



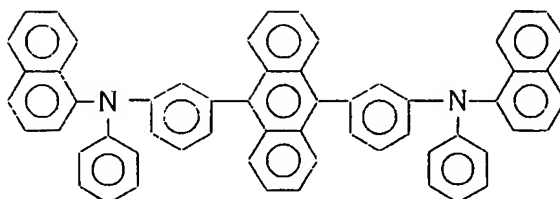
(114)



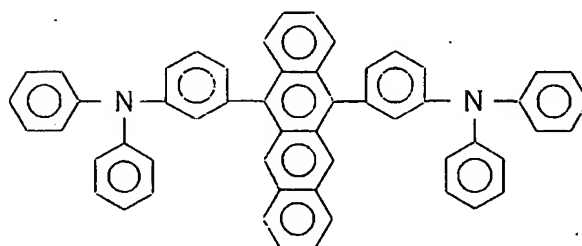
(115)



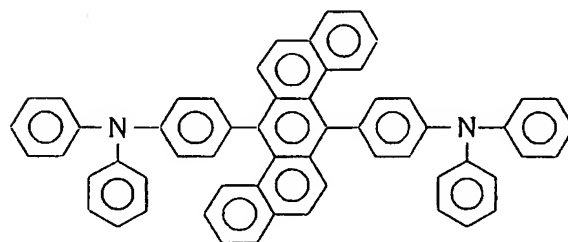
(116)



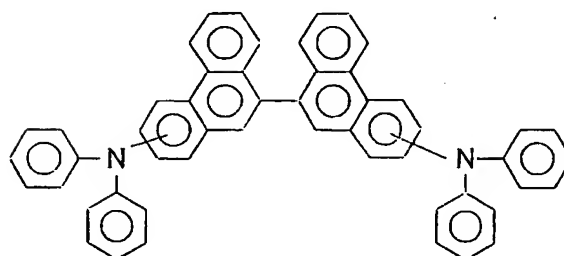
(117)



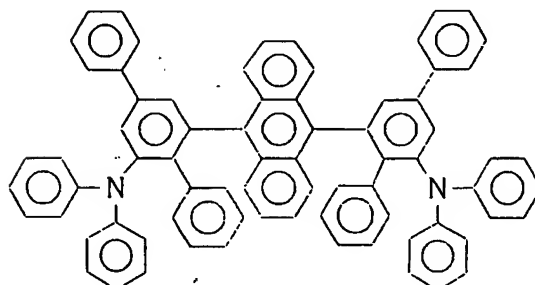
(118)



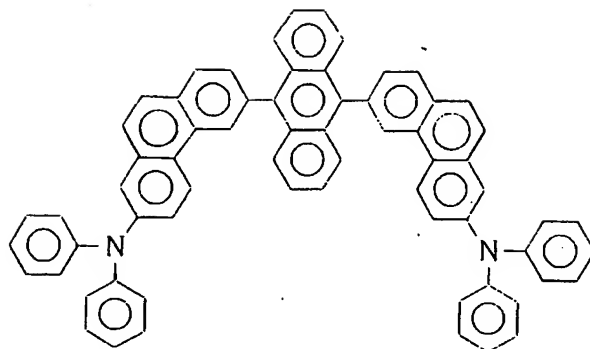
(119)



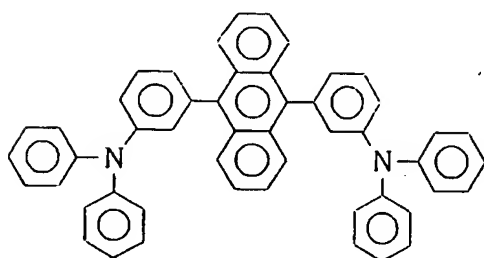
(120)



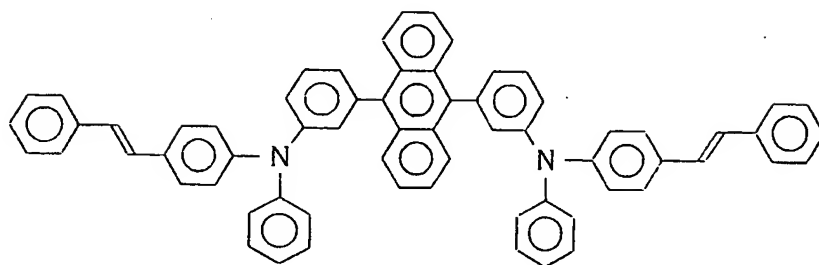
(121)



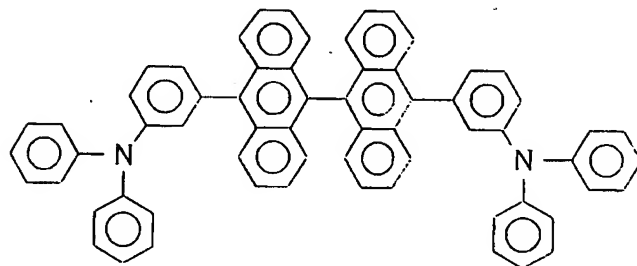
(122)



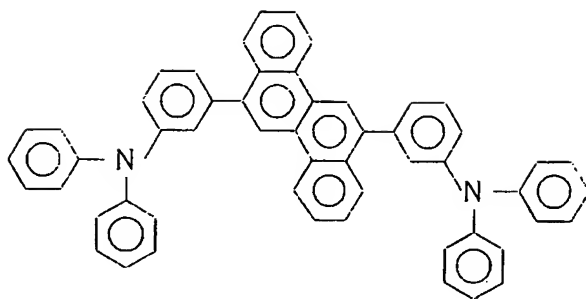
(123)



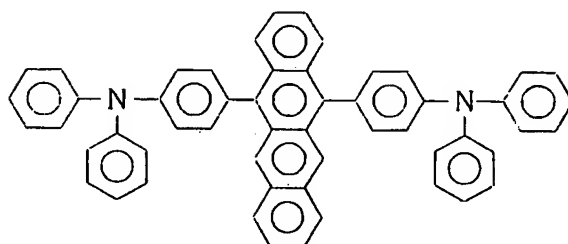
(124)



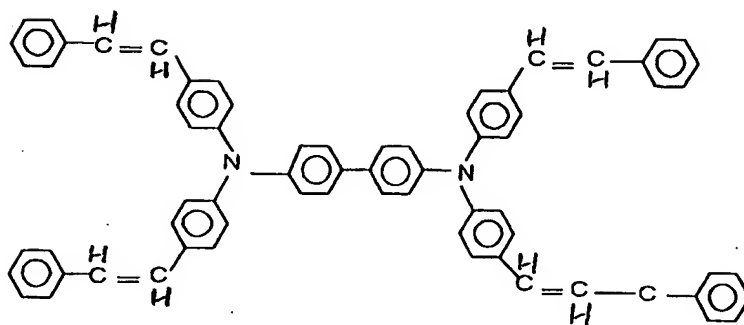
(125)



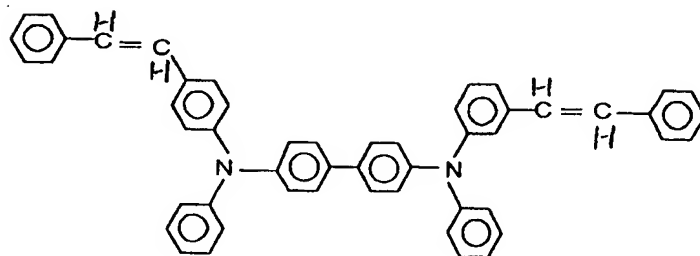
(126)

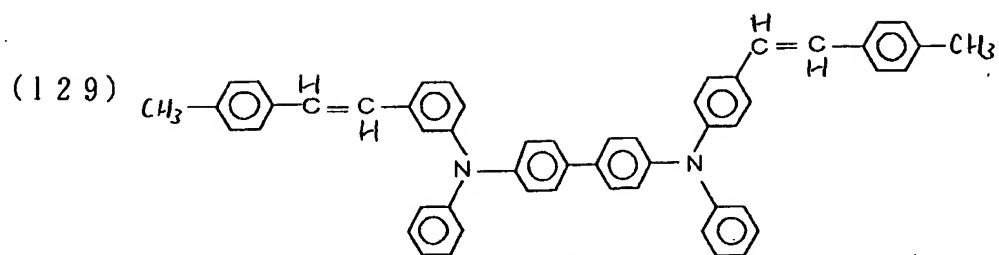


(127)



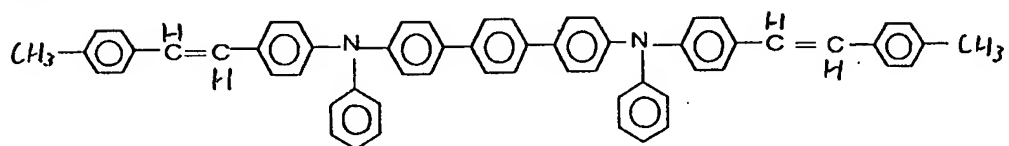
(128)



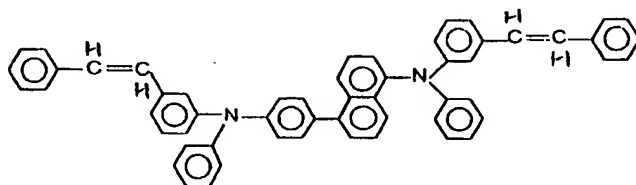


化合物 b

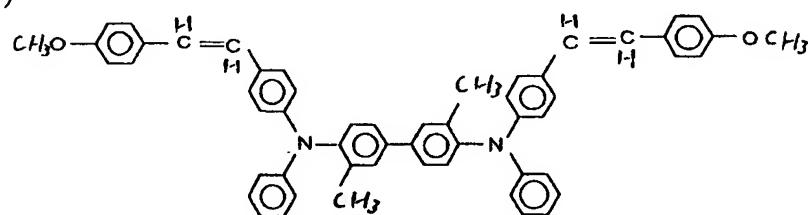
(130)



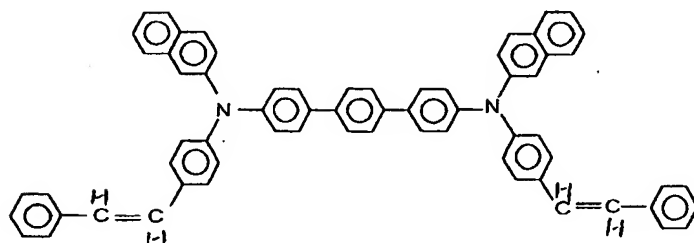
(131)



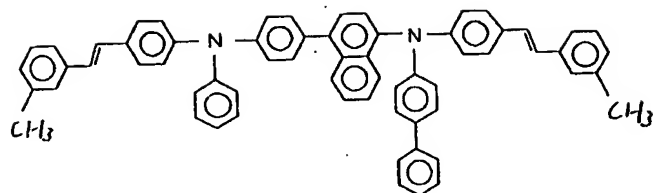
(132)



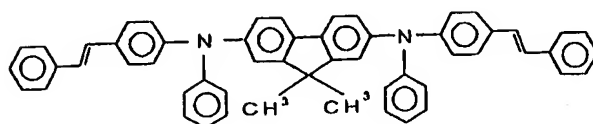
(133)



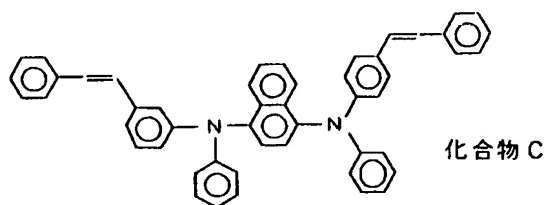
(134)



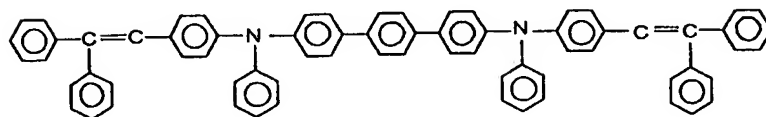
(135)



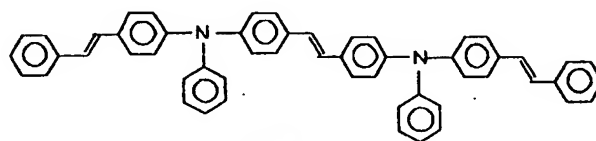
(136)



(137)

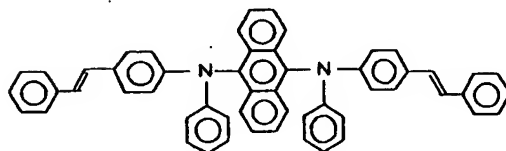


(138)



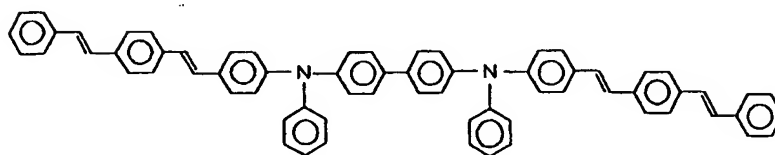
化合物 a

(139)

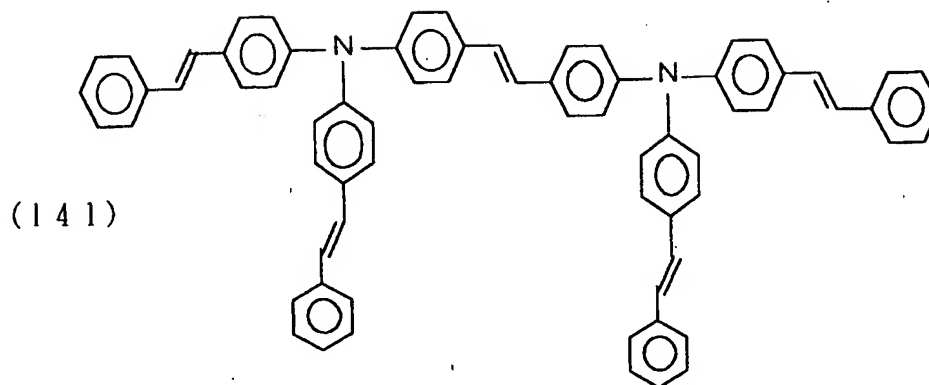


化合物 d

(140)



化合物 e



化合物 f

本発明の一般式〔１〕、〔３〕～〔１０〕で示される化合物は、中心Ａ又はＢのポリフェニル構造とアミン構造が連結していることにより、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が０．３以上である。また、一般式〔７〕及び〔８〕で示される化合物は、テトラセン核もしくはペンタセン核含有構造とアミン構造が連結していることにより、黄色、橙色又は赤色の蛍光領域において、固体状態又は分散状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れている。

また、本発明の一般式〔１〕、〔３〕～〔１０〕で示される化合物は、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。特に一般式〔７〕及び〔８〕で示される化合物は、ドーピング材料として用いると、電子と正孔の再結合中心となるため、赤系統の高効率の発光が得られる。

特に、一般式〔８〕で示される化合物は、特定の結合位にてアリールアミンとテトラセンが結合しているため高性能である。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型の有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層したものがある。一般式〔1〕及び〔3〕～〔11〕、〔11'〕及び〔17〕の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性を有しているため、発光材料として発光層に使用することができる。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕及び〔3〕～〔11〕、〔11'〕及び〔17〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔

を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式〔１〕及び〔３〕～〔１１〕、〔１１′〕及び〔１７〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレイン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

特に、化合物〔７〕及び〔８〕と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、キノリン金属錯体及びスチルベン系誘導体である。

尚、発光層におけるドーピング材料の含有量は、一般式〔１１〕又は〔１１′〕の化合物より多いことが必須であり、好ましくは８０～９９．９重量％である。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ボリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,

10-ジアミン、N,N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $Ti O P c$ 、 $Mo O P c$ 、 $G a P c - O - G a P c$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電子注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロ

キシキノリナート) 銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) 亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート) クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (o-クレゾラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (2-ナフトラート) ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOP OP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル

) - 1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式〔1〕及び〔3〕～〔8〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e Vより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成され

ていても良い。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率

が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

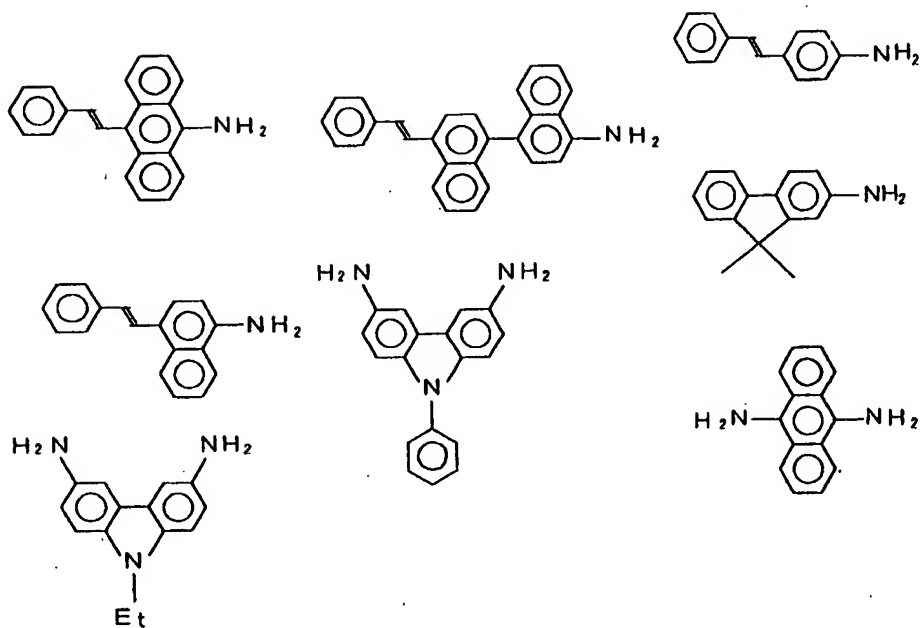
以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られるため、発光効率が高く、劣化しずらいため寿命も長く、さらには耐熱性にも優れた有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用

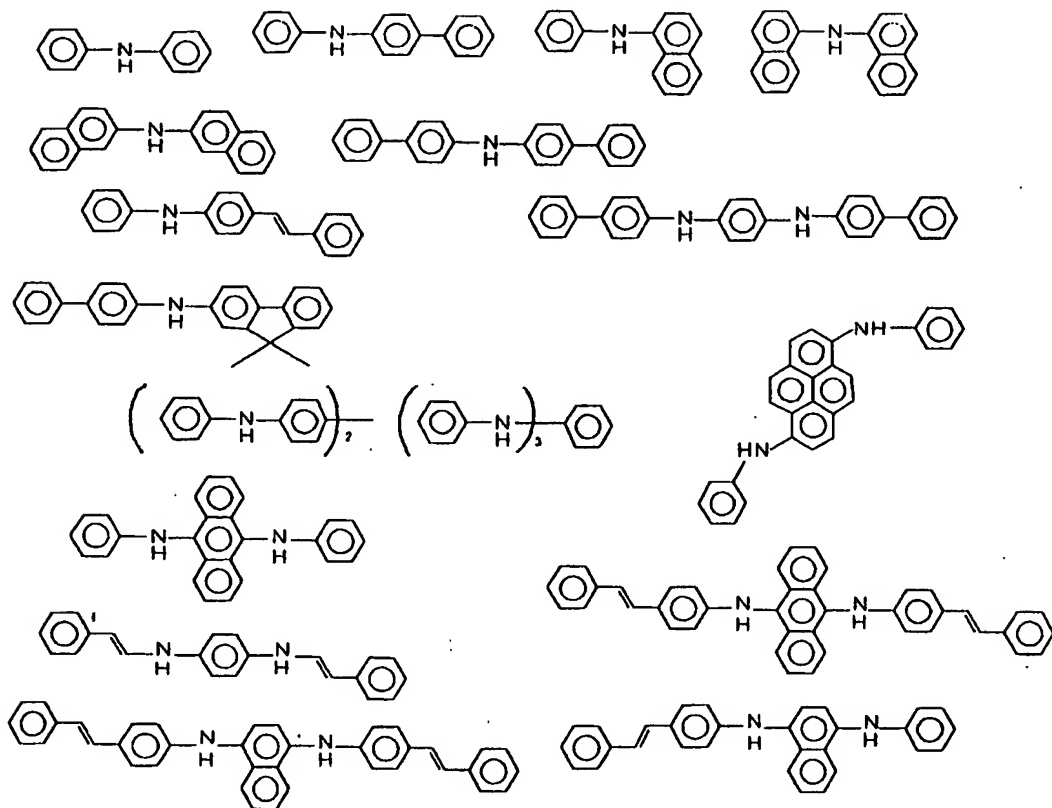
できる。

本発明の有機素子用材料の製造方法で使用する一般式〔15〕で示される1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-アミルアミン、イソアミルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロヘキシルアミン、*n*-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の1級アルキルアミン類；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン等の1級アルキルジアミン類；アニリン、*o*-フルオロアニリン、*m*-フルオロアニリン、*p*-フルオロアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、9-アミノフェナントレン、2-トリフルオロメチルトルイジン、3-トリフルオロメチルトルイジン、4-トリフルオロメチルトルイジン等のアリアルアミン類；*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、フルオレンジアミン、1,8-ナフタレンジアミン等のアリアルジアミン類；



等が挙げられる。

一般式〔15〕で示される2級アミンとしては、



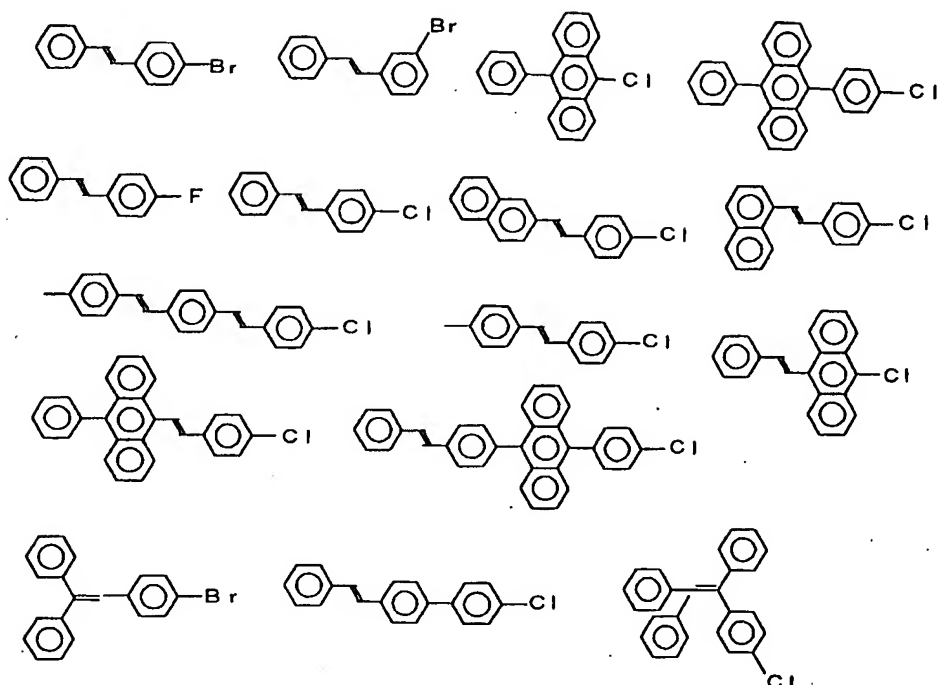
等が挙げられる。

一般式〔16〕で示されるアリールハライドとしては特に限定するものではないが、Arとしては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換もしくは無置換のアリール基が用いられ、芳香族環に置換基を有していてもよい。また本発明においてアリール基とは、縮合環式炭化水素を含有するものである。

アリールハライドの具体例としては、プロモベンゼン、o-プロモアニソール、m-プロモアニソール、p-プロモアニソール、o-プロモトルエン、m-プロモトルエン、p-プロモトルエン、o-プロモフェノール、m-プロモフェノール、p-プロモフェノール、2-プロモベンゾトリフロリド、3-プロモベンゾトリロオリド、4-プロモベンゾトリフロリド、1-プロモ-2,4-ジメトキシベンゼン、1-プロモ-2,5-ジメトキシベンゼン、2-プロモフェネチルアルコール、3-プロモフェネチルアルコール、4-プロモフェネチルアルコール、5-プロモ-1,2,4-トリメチルベンゼン、2-プロモ-m-キシレン、2-プロモ-p-キシレン、3-プロモ-o-キシレン、4-プロモ-o-キシレン、4-プロモ-m-キシレン、5-プロモ-m-キシレン、1-プロモ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-プロモ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-プロモビフェニル、3-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル、4-プロモ-1,2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、1-プロモ-2-メチルナフタレン、1-プロモ-4-メチルナフタレン等のアリールプロミド類；クロロベンゼン、o-クロロアニソール、m-クロロアニソール、p-クロロアニソール、o-クロロトルエン、m-クロロトルエン、p-クロロトルエン

、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2-クロロベンゾトリフロリド、3-クロロベンゾトリフロリド、4-クロロベンゾトリフロリド、1-クロロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-クロロフェネチルアルコール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフェネチルアルコール、5-クロロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-クロロ-m-キシレン、2-クロロ-p-キシレン、3-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-m-キシレン、5-クロロ-m-キシレン、1-クロロ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-クロロ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-クロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロ-2-メチルナフタレン、1-クロロ-4-メチルナフタレン等のアリールクロリド類；ヨードベンゼン、o-ヨードアニソール、m-ヨードアニソール、p-ヨードアニソール、o-ヨードトルエン、m-ヨードトルエン、p-ヨードトルエン、o-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、2-ヨードベンゾトリフロリド、3-ヨードベンゾトリフロリド、4-ヨードベンゾトリフロリド、1-ヨード-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-ヨード-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-ヨードフェネチルアルコール、3-ヨードフェネチルアルコール、4-ヨードフェネチルアルコール、5-ヨード-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ヨード-m-キシレン、2-ヨード-p-キシレン、3-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-m-キシレン、5-ヨード-m-キシレン、1-ヨード-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1

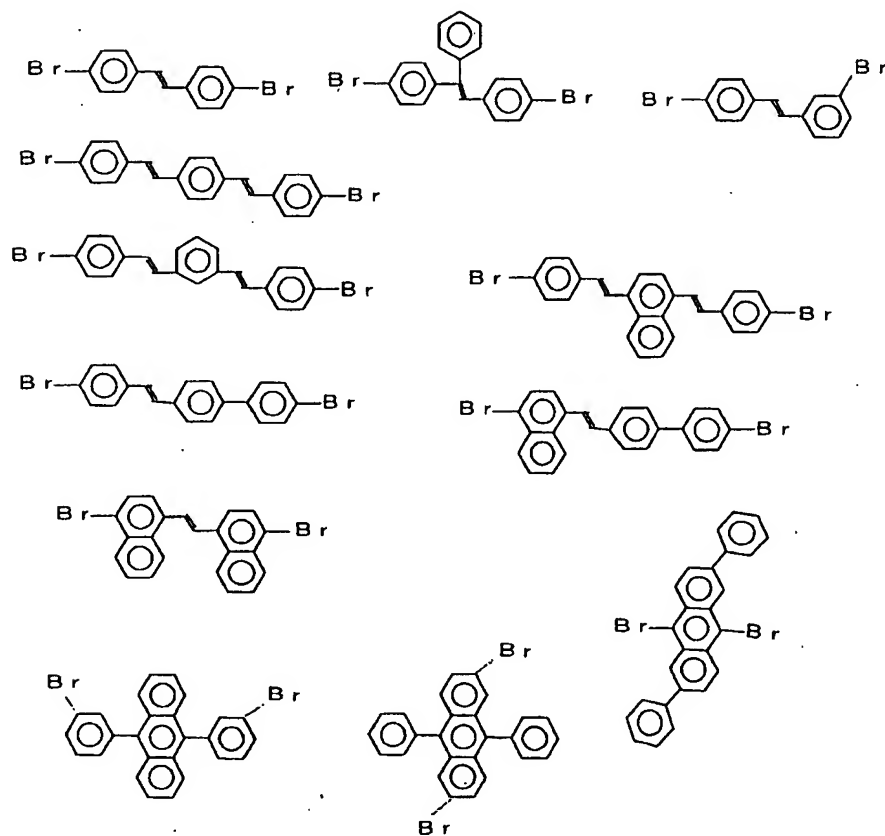
ーヨードー4ー(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2ーヨードビフェニル、3ーヨードビフェニル、4ーヨードビフェニル、1ーヨードナフタレン、2ーヨードナフタレン、1ーヨードー2ーメチルナフタレン、1ーヨードー4ーメチルナフタレン等のアリールアイオダイド類；フルオロベンゼン、oーフルオロアニソール、mーフルオロアニソール、pーフルオロアニソール、oーフルオロトルエン、mーフルオロトルエン、pーフルオロトルエン、oーフルオロフェノール、mーフルオロフェノール、pーフルオロフェノール、2ーフルオロベンゾトリフロリド、3ーフルオロベンゾトリフロリド、4ーフルオロベンゾトリフロリド、1ーフルオロー2，4ージメトキシベンゼン、1ーフルオロー2，5ージメトキシベンゼン、2ーフルオロフェネチルアルコール、3ーフルオロフェネチルアルコール、4ーフルオロフェネチルアルコール、5ーフルオロー1，2，4ートリメチルベンゼン、2ーフルオローmーキシレン、2ーフルオローpーキシレン、3ーフルオローoーキシレン、4ーフルオローoーキシレン、4ーフルオローmーキシレン、5ーフルオローmーキシレン、1ーフルオロー3ー(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1ーフルオロー4ー(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2ーフルオロビフェニル、3ーフルオロビフェニル、4ーフルオロビフェニル、4ーフルオロー1，2ー(メチレンジオキシ)ベンゼン、1ーフルオロナフタレン、2ーフルオロナフタレン、1ーフルオロー2ーメチルナフタレン、1ーフルオロー4ーメチルナフタレン等のアリールフロリド類等；



が挙げられる。

また、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、9, 10-ジブロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジクロロジフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、1-ブロモ-2-フルオロベンゼン、1-ブロモ-3-フルオロベンゼン、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン、2-ブロモクロロベンゼン、3-ブロモクロロベンゼン、4-ブロモクロロベンゼン、2-ブロモ-5-クロロトルエン、3-ブロモ-4-クロロベンゾトリフロリド、5-ブロモ-2-クロロベンゾトリフロリド、1-ブロモ-2, 3-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-2, 6-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジクロロベンゼン、2-ブロモ-4-フルオロトルエン、2-ブロモ-5-フルオロトルエン、3-ブロモ-4-フルオロ

トルエン、4-ブロモ-2-フルオロトルエン、4-ブロモ-3-フルオロトルエン、トリス(4-ブロモフェニル)アミン、1,3,5-トリブロモベンゼン、



等のハロゲン原子を2つ以上、好ましくは2～3個有するアリールハライドも使用することができる。

本発明の有機素子用材料の製造方法においてアリールハライドの添加方法は、特に限定するものではなく、例えば、反応開始前に1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよいし、まず1級アミンと一方のアリールハライドを反応させた後、生成した2級アミンに他方のアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよい。3級アリールアミンをより高選択的に製造できることから、後者の逐次的に異なるアリールハライド

ドを添加する方法が好ましい。

アリールハライドの添加量は特に制限されるものではないが、1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加する場合には、1級アミン1モルに対して、それぞれ0.5モル倍～10モル倍の範囲が適当であり、経済性及び未反応のアリールハライドの分離等、後処理を簡便とするため、好ましくは1級アミン1モルに対してそれぞれ0.7モル倍～5モル倍である。また逐次的に異なるアリールハライドを添加する場合は、最初に添加するアリールハライドは、1級アミンのアミノ基1つに対して、0.5～1.5倍モルの範囲で反応系に添加すればよいが、目的とする3級アリールアミンの選択率を向上させるという観点から、より好ましくは、該1級アミンのアミノ基1つに対して0.9モル～1.1倍モルの範囲で反応系に添加すればよい。

また、2級アミン製造後に添加されるアリールハライドは、原料とした1級アミンのアミノ基1つに対して0.1～10モル倍添加すればよいが、反応終了後の未反応のアリールハライド及び未反応の2級アミンの分離操作が煩雑となることから好ましくは、1級アミンのアミノ基1つに対して0.9～5倍モル添加すればよい。

本発明で触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、パラジウム化合物であれば特に制限するものではなく、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロ(ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)

パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクター-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物類；トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物等が挙げられる。本発明の製造方法において、パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.00001～20.0モル%である。パラジウムが上記範囲内であれば、高い選択率で3級アリールアミンが合成できるが、高価なパラジウム化合物を使用することから、より好ましくは、該1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.001～5.0モル%である。

本発明の製造方法において、触媒成分として使用されるトリアルキルホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばトリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリーn-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリーsec-ブチルホスフィン、トリーtert-ブチルホスフィン等が挙げられ、高い反応活性を有することから好ましくはトリーtert-ブチルホスフィンである。トリアリールホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばトリフェニルホスフィン、ベンジルジフェニルホスフィン、トリーo-トリイルホスフィン、トリーm-トリイルホスフィン、トリーp-トリイルホスフィンが挙げられ、好ましくはトリフェニルホ

スフィン、トリ-*o*-トリイルホスフィンである。ジホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばビス(ジメチルホスフィノ)メタン、ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)メタン、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((R)-BINAP)、(S)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((S)-BINAP)、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((±)-BINAP)、2S, 3S-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((S, S)-CHIRAPHOS)、2R, 3R-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((R, R)-CHIRAPHOS)、2, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((±)-CHIRAPHOS)、(R)-2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリイルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((R)-ToI-BINAP)、(S)-2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリイルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((S)-ToI-BINAP)、2, 2'-ビス(ジ-*p*-トリイルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル((±)-ToI-BINAP)、4R, 5R-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン((R, R)-DIOP)、4S, 5S-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン((S, S)-DIOP)、4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン((±)-DI

OP)、N, N'-ジメチル-(S)-1-[(R)-1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン((S), (R)-BPPFA)、N, N'-ジメチル-(R)-1-[(S)-1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン((R), (S)-BPPFA)、N, N'-ジメチル-1-[1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン((±)-BPPFA)が挙げられ、好ましくはビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、BINAPであり、BINAPは光学活性体でもラセミ体でも良い。

トリアルキルホスフィン化合物、トリフェニルホスフィン化合物又はジホスフィン化合物の使用量は、パラジウム化合物に対して0.01~10000倍モル使用すればよい。使用量がこの範囲であればアリアルアミンの選択率に変化はないが、高価なホスフィン化合物を使用することから、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.1~10倍モルである。

本発明の製造方法では、触媒成分としてパラジウム化合物とホスフィン化合物が必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

本反応で利用できる塩基は、ナトリウム、カリウムの炭酸塩やアルカリ金属アルコキシド等の無機塩基及び3級アミン等の有機塩基から選択すればよく、特に制限するものではないが、好ましくは、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド。

、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、セシウムカーボネート (Cs_2CO_3) 等のようなアルカリ金属アルコキシドであって、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

使用する塩基の量は、特に制限されるものではないが、反応に添加する２種類の異なるアリールハライドのハロゲン原子に対して、０．５倍モル以上使用することが好ましい。塩基の量が、０．５倍モル未満では、反応活性が低下しアリールアミンの収率の低下を招くため好ましくない。塩基の量は大過剰に加えてもアリールアミンの収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましくは１．０～５倍モル以下である。

本発明の製造方法における反応は、通常は不活性溶媒下に実施され、そのような不活性溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

本発明の製造方法は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することができる。

本発明の製造方法は、反応温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲、反応時間は、数分～７２時間の範囲から選択すればよい。

尚、合成例 12、13、14、17 及び 20 に、ホスフィン化合物とパラジウム化合物よりなる触媒、及び塩基の存在下でアリールアミン化合物を得る本発明の方法が記載されている。

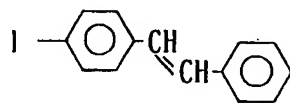
以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

合成例 1 (化合物 (2))

中間体 A の合成

200 ミリリットル丸底フラスコに、4-ブロモベンズアルデヒド 0.38 g (2.04 mmol)、ベンジルホスホン酸エチルエステル 0.98 g (4.29 mmol)、DMSO 40 ミリリットルを入れ、tBuOK 0.5 g (4.49 mmol) を室温で少しずつ添加し反応させた。18 時間反応させて得られた反応液を、水 500 ミリリットル中に注入し、析出した粗結晶 0.5 g を濾過により採取した。

100 ミリリットル丸底フラスコに、上記粗結晶、KI 2.00 g (12.0 mmol)、CuI 1.14 g (6.0 mmol)、HMPA 10 ミリリットルを入れ、150℃で6時間加熱攪拌した。反応終了後、1N-塩酸水 10 ミリリットルを加え、トルエンで有機層を抽出した。濃縮後にジエチルエーテル/メタノールで再結晶させて精製し、下記中間体 A 0.28 g (収率 45%) を得た。



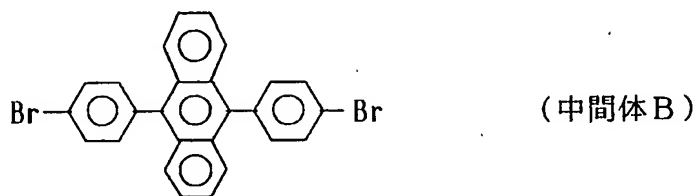
(中間体 A)

中間体 B の合成

50 ミリリットル丸底フラスコ中で p-ブロモアニリン 3 g (17.4 mmol) を 6N-塩酸水 10 ミリリットルに懸濁し冷

却した。内温 4℃にて亜硫酸ナトリウム 1.25 g (18.1 mmol) / 水 5.3 ミリリットルをゆっくりと滴下し、同温にて 1 時間攪拌してジアゾニウム水溶液を得た。

別途、100 ミリリットル丸底フラスコ中でアントラセン 0.3 g (1.7 mmol) をアセトン 5 ミリリットルに溶解した後、塩化第二銅 2 水和物 0.46 g / 水 5.7 ミリリットルを加え、4℃まで冷却した。冷却後、上記ジアゾニウム水溶液を同温にて添加し、室温で一晩反応させた。反応後析出晶を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、下記中間体 B 0.2 g (収率 24%) を得た。



化合物 (2) の合成

100 ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン 0.018 g (0.2 mmol) を塩化メチレン 5 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 0.05 g (0.5 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体 A 0.56 g (1.8 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20 ミリリットルを加え、210℃で 2 日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10 ミリリットルと水酸化カリウム 3 g / 水 10 ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

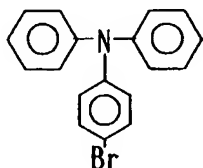
続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で上記粗結晶、中間体B 0.05 g (0.1 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／1）で精製し、黄色粉末 0.017 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MS（フィールドディソープションマスペクトル）の測定により、化合物（2）と同定された（収率20％）。

合成例2（化合物（9））

中間体Cの合成

200ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン 51.2 g (0.3 mol)、1,4-ジブロモベンゼン 71.4 g (0.3 mol)、tBuOK 34.6 g (0.36 mol)、PdCl₂(PPh₃)₂ 4.2 g (5.9 mmol) 及びキシレン1.2リットルを混合し、130℃で一晩攪拌した。

反応終了後、有機層を濃縮し褐色結晶約100 gを得た。この結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝10／1）で精製し、下記中間体C 28 g（収率29％）を得た。



（中間体C）

化合物（9）の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中で中間体B 0.48 g (1 mmol) にジエチルエーテル 10ミリリットルを加え、-78℃に冷却した。そこへn-ブチルリチウム 2ミリリットル（1.

5 M, 3 mmol) を加え、1 時間攪拌した。次にほう酸トリメチル 0.3 g (3 mmol) / ジエチルエーテル 5 ミリリットルを滴下した。滴下終了後、 -78°C にて 1 時間攪拌し、室温にて 1 N 塩酸水 10 ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。

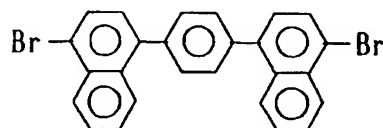
100 ミリリットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体 C 0.97 g (3 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 12 mg、リン酸カリウム 0.32 g (1.5 mmol) 及び DMF 10 ミリリットルを加え、 100°C で 4 時間攪拌した。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。この粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ベンゼン／酢酸エチル = 50 / 1）で精製し、黄色粉末

0.13 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (9) と同定された（収率 14 %）。

合成例 3（化合物 (18)）

中間体 D の合成

1,4-ジブロモベンゼン 0.48 g (2.0 mmol) に、Mg 及びジエチルエーテルを加えて Grignard 試薬を調製した。別途、100 ミリリットル丸底フラスコ中に、1,4-ジブロモナフタレン 5.7 g (20.0 mmol)、 $\text{NiCl}_2(\text{dpp})$ 10 mg 及びジエチルエーテル 20 ミリリットルを加え、氷欲で冷却した。そこへ上記 Grignard 試薬を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、1 N 塩酸水 10 ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して下記中間体 D 0.30（収率 30 %）を得た。



(中間体 D)

化合物(18)の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン 0.09 g (1.0 mmol) を塩化メチレン 5ミリリットルに溶解し、無水酢酸 0.25 g (2.5 mmol) を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体A 0.4 g (4.5 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、210℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 3 g / 水10ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体D 0.5 g (1.0 mmol)、炭酸カリウム 5 g、銅粉 0.3 g 及びニトロベンゼン 20ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末 0.1 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(18)と同定された(収率10%)。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(2)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上

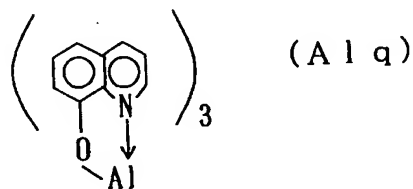
に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2)、最高輝度 14000 (cd/m^2)、発光効率 2.1 (lm/W) の発光が得られた。

実施例 2

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (9) を真空蒸着して膜厚 100 nm の発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 110 (cd/m^2)、最高輝度 20000 (cd/m^2)、発光効率 2.1 (lm/W) の発光が得られた。

実施例 3

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (2) を真空蒸着して膜厚 50 nm の発光層を形成した。次いで、下記化合物 (Alq)



を真空蒸着して膜厚 10 nm の電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下

で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度約 600 (cd/m^2)、最高輝度 30000 (cd/m^2)、発光効率 3.0 (lm/W) の青緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度 600 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2000 時間と長かった。実施例 4 ~ 16

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、第 1 表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚 80 nm の発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物 (Alq) を真空蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 150 nm の膜厚の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第 1 表に示す。また本実施例の有機 EL 素子は、全て最高輝度 10000 (cd/m^2) 以上の高輝度特性を有していた。

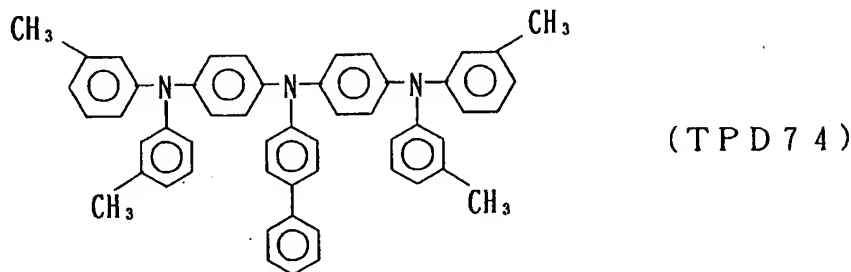
第 1 表

実施例 No.	発光材料の種類	発光効率 (lm/W)	半減寿命 (時間)
4	(3)	2.8	3200
5	(4)	2.4	2600
6	(5)	3.0	3200
7	(6)	1.2	1200
8	(9)	2.8	2800
9	(10)	1.7	1700
10	(13)	1.0	1400
11	(14)	2.1	2700
12	(15)	2.9	4200
13	(18)	1.6	1300
14	(20)	2.6	1800
15	(26)	3.1	4000
16	(27)	1.4	2100

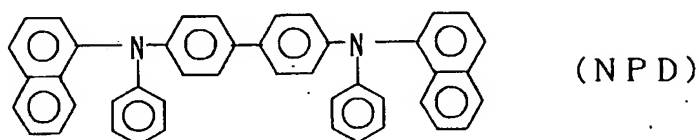
実施例 17

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化

合物 (TPD 74) を膜厚 60 nm に真空蒸着した。



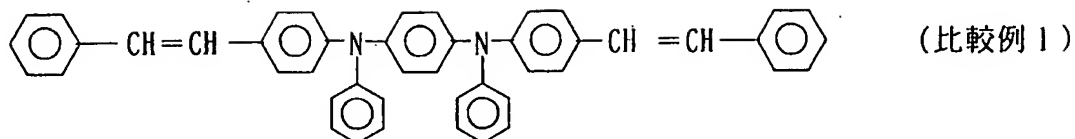
次に、正孔輸送材として下記化合物 (NPD) を膜厚 20 nm に真空蒸着した。



さらに、発光材料として 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル (DPVBi) および上記化合物 (3) を、化合物 (3) の割合が 5 重量%、膜厚 40 nm となるように同時蒸着した。尚、化合物 (3) は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物 (Alq) を膜厚 20 nm で蒸着し、さらに LiF を膜厚 0.5 nm で蒸着後アルミニウムを膜厚 100 nm 蒸着し電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 750 (cd/m^2) と高輝度であった。さらに初期発光輝度 400 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 3000 時間と長寿命であった。

比較例 1

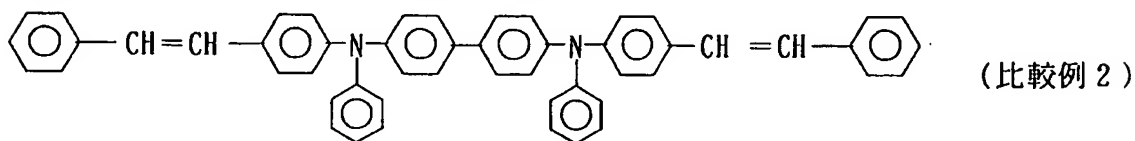
発光材料として下記化合物 (比較例 1) を使用したことを除き、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。



得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 60 (cd/m^2)、発光効率 0.34 (lm/W) と十分な性能が得られなかった。

比較例 2

発光材料として下記化合物 (比較例 2) を使用したことを除き、実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。



得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) であったが、初期発光輝度 400 (cd/m^2) で定電流駆動したところ半減寿命は 600 時間と寿命が短かった。

耐熱性試験

実施例 2、実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 で作製した有機 EL 素子を、発光輝度を測定してから 100℃ の恒温槽内に入れ、一定の電流値で 500 時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入れる前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。

その結果、実施例 2、実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 の有機 EL 素子の輝度保持率は、それぞれ 85%、90%、25%、30% であった。このように、比較例 1 及び比較例 2 で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が 100℃ 以下であるため輝度を保持することができなかった。これに対し、実施例 2 及び実施例 3 で使用

した発光材料の化合物はガラス転移温度が110℃以上であるため耐熱性が高く、長時間に渡り充分輝度を保持することができる。

合成例4（化合物（30'））

中間体E（6，12-ジヨードクリセン）の合成

300ミリリットル丸底フラスコに、クリセン 5g（22mmol）、四塩化炭素 100ミリリットルを入れ、ヨウ素／四塩化炭素 16g（64mmol／100ミリリットル）を室温で少しずつ滴下し反応させた。反応液を5時間加熱攪拌した後、析出した結晶を濾取し、四塩化炭素100ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン200ミリリットルで再結晶させ、中間体E（収率35%）を得た。

化合物（30）の合成

100ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2g（10mmol）を塩化メチレン 20ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5g（25mmol）を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1g（20mmol）、炭酸カリウム 3g（30mmol）、銅粉 0.06g（1mmol）及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 30g／水100ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル／水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

300ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と中間体

E 2.4 g (5 mmol)、炭酸カリウム 3 g (20 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、230℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／1）で精製し、黄色粉末 1.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（30）と同定された（収率25％）。

合成例 5（化合物（36））

化合物（36）の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン 3.4 g (20 mmol)、中間体E 4.8 g (10 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、210℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／1）で精製し、黄色粉末 2.8 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（36）と同定された（収率50％）。

合成例 6（化合物（38））

化合物（38）の合成

アルゴン気流下100ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム 1.0 g (41 mmol)、THF 1ミリリットル、ヨウ素の小片を入れ、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol)／THF 100ミリリットルを室温で少しずつ滴下し、滴下終了後60℃で1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。

アルゴン気流下 300 ミリリットル四口フラスコに、中間体 E 4.8 g (10 mmol)、THF 50 ミリリットル、PdCl₂(PPh₃)₂ 0.28 g (0.4 mmol) 及び AlH(iso-Bu)₂ / 1.0 M トルエン溶液 1.0 ミリリットル (1 mmol) を入れ、上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン 100 ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末 4.3 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (38) と同定された (収率 60%)。

合成例 7 (化合物 (47))

化合物 (47) の合成

100 ミリリットル二口フラスコ中で、6-アミノクリセン 2.4 g (10 mmol) を塩化メチレン 20 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300 ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10 ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100 ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

300 ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と 4.4 g (5 mmol) のヨードビフェニル 2 g (5 mmol)、炭酸カリウム 3

g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、230℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出晶を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／3）で精製し、黄色粉末 0.8 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（47）と同定された（収率30％）。

実施例 18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物（30）、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂（帝人化成：パンライトK-1300）を5：3：2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量％の割合で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度320 (cd/m²)、最高輝度14000 (cd/m²)、発光効率2.5 (lm/W)の発光が得られた。

実施例 19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物（37）を真空蒸着して膜厚100 nmの発光層を作成し、その上に、フッ化リチウムで膜厚0.3 nmの無機電子注入層を形成し、さらにアルミニウムで膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10⁻⁸ Torrの真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度110 (cd/m²)、最高輝度20000 (cd/

m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) の発光が得られた。

実施例 20

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、正孔注入材として CuPc を真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を形成した。次に正孔輸送材として上記化合物 (47) を膜厚 20 nm の正孔輸送層を、さらに上記化合物 (Alq) を真空蒸着して膜厚 60 nm の発光層を形成し、発光層にルブレンを濃度 4 重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度約 700 (cd/m^2)、最高輝度 8000 (cd/m^2)、発光効率 6.0 (lm/W) の緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度 600 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 400.0 時間と長かった。

実施例 21 ~ 33

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、第 2 表に示す正孔輸送材料を真空蒸着して膜厚 20 nm の正孔輸送層を得た。さらに、発光材料として上記化合物 (Alq) を真空蒸着して膜厚 60 nm の発光層を作成し、発光層にルブレンを濃度 4 重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 150 nm の膜厚の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第 2 表に示す。また本実施例の有機 EL 素子は、全て最高輝度 10000 (cd/m^2) 以上の高輝度特性を有していた。

第 2 表

実 施 例 N o .	正孔輸送材料の 種類	半 減 寿 命 (時間)
2 1	(3 0)	5 2 0 0
2 2	(3 6)	5 6 0 0
2 3	(3 7)	4 2 0 0
2 4	(3 8)	3 2 0 0
2 5	(4 1)	4 8 0 0
2 6	(4 3)	6 7 0 0
2 7	(4 8)	2 4 0 0
2 8	(4 9)	5 7 0 0
2 9	(5 0)	5 2 0 0
3 0	(5 1)	6 0 0 0
3 1	(5 3)	4 0 0 0
3 2	(5 5)	4 0 0 0
3 3	(5 6)	3 2 0 0

実施例 3 4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として上記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)フェニルアントラセン(DPVDPAN)およびドーパントとして上記化合物(36)を、化合物(36)の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。次に、電荷注入材として上記化合物(A1q)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧8Vの印加電圧で発光輝度500(cd/m²)と高輝度で、色純度の優れた青色発光であった。さらに初期発光輝度100(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は7000時間と長寿命であった。

尚、この素子の発光スペクトルを測定したところ、DPVBiと同一であった。すなわち、化合物(36)は発光には影響しないが、素子に長寿命を与える効果がある。

比較例 3

ドーパントとして上記化合物(36)を添加しないことを除き、実施例34と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度100 (cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は4000時間と実施例34に比べ短かった。

比較例 4

正孔輸送材料として上記化合物(比較例2)を使用したことを除き、実施例20と同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度300 (cd/m^2)、発光効率4.2 (lm/W)であったが、初期発光輝度400 (cd/m^2)で定電流駆動したところ半減寿命は300時間と寿命が短かった。

耐熱性試験

実施例20、実施例27及び比較例4で作製した有機EL素子を、発光輝度を測定してから105℃の恒温槽内に入れ、一定の電流値で500時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入れる前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。

その結果、実施例20及び実施例27、比較例4の有機EL素子の輝度保持率は、それぞれ87%、90%、25%であった。このように、比較例4で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が105℃以下であるため輝度を保持することができなかった。これに対し、実施例20及び実施例27で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が110℃以上であるため耐熱性が高く、長時間に

渡り充分輝度を保持することができる。

合成例 8 (化合物 (58))

中間体 F (5, 11-ジプロモナフタセン) の合成

2 リットル丸底フラスコに、5, 12-ナフタセンキノン 50 g (0.19 mmol)、塩化第二錫 108 g (0.57 mmol)、酢酸 500 ミリリットル、濃塩酸 200 ミリリットルを入れ、2 時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取し、水洗浄した後、減圧乾燥機にて一晩乾燥し、粗結晶 48 g を得た。

アルゴン気流下 2 リットル四口フラスコに、得られた粗結晶、トリフェニルフォスフィン 50 g (0.19 mmol)、DMF 300 ミリリットルを入れ、臭素 64 g (0.4 mmol) / DMF 200 ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。滴下終了後、200℃で一晩加熱攪拌した。反応終了後、減圧蒸留で DMF を留去し、残さに水 200 ミリリットルを加えた。有機層をトルエン抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン/トルエン = 1/1) で精製し、黄色粉末 30 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、中間体 F と同定された (収率 40%)。

化合物 (58) の合成

100 ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2 g (10 mmol) を塩化メチレン 20 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。

300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1g (20mmol)、炭酸カリウム 3g (30mmol)、銅粉 0.06g (1mmol) 及びニトロベンゼン 100ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10ミリリットルと水酸化カリウム 30g/水100ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

アルゴン気流下100ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶、中間体F 1.9g (5mmol)、tBuOK 1.3g (12mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ 40mg (5mol%) 及びキシレン 30ミリリットルを混合し、130℃で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を濾取し、メタノールで洗浄した。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1）で精製し、黄色粉末 0.9gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(58)と同定された（収率25%）。

合成例9（化合物(59)）

化合物(59)の合成

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、4-ヒドロキシスチルベン 2g (10mmol)、トリフェニルフォスフィン 5.2g (20mmol)、DMF 50ミリリットルを入れ、ヨウ素 5g (20mmol)/DMF 50ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。滴下終了後、200℃で一晩攪拌した。反応終了後、減圧蒸留でDMFを留去し、残さに水 200ミリリットルを加えた。有機層をトルエンで抽出し、硫酸マグネシ

ウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝１／１）で精製し、黄色粉末 ２．５ g を得た。

別途、１００ミリリットル二口フラスコ中で、４－アミノスチルベン ２ g（１０ mmol）を塩化メチレン ２０ミリリットルに溶解し、無水酢酸 ２．５ g（２５ mmol）を加え、室温にて１時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。

３００ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、上記黄色粉末 ２．５ g、炭酸カリウム ３ g（３０ mmol）、銅粉 ０．０６ g（１ mmol）及びニトロベンゼン １００ミリリットルを加え、２２０℃で２日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール １０ミリリットルと水酸化カリウム ３０ g／水 １００ミリリットルを加え、１１０℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル／水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

３００ミリリットル二口フラスコ中で、上記粗結晶、中間体 F ２．４ g（５ mmol）、tBuOK １．３ g（１２ mmol）、PdCl₂(PPh₃)₂ ４０ mg（５ mol％）及びキシレン ３０ミリリットルを混合し、１３０℃で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を濾取し、メタノールで洗浄、乾燥した。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝１／１）で精製し、黄色粉末 ０．２ g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（５９）と同定された（収率５％）。

合成例 １０（化合物（６１））

化合物(61)の合成

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol)、トルエン 50ミリリットル及びジエチルエーテル 50ミリリットルを入れ、氷水で冷却し、n-ブチルリチウム/ヘキサン 22ミリリットル(1.52 mol/リットル、33 mmol)/THF 100ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。6,13-ジブロモペンタセン 4.3 g (10 mmol)を加えた後、同温で一晩攪拌した。反応終了後、水 50ミリリットルを加え、有機層をジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物7.4 gを得た。

300ミリリットル四口フラスコに、上記化合物、ヨウ化カリウム 6.6 g (40 mmol)及び酢酸 100ミリリットルを入れ、一時間加熱還流させた。反応終了後、室温まで冷却して析出晶を濾取した。得られた結晶を水とアセトンで洗浄して橙色固体2.7 gを得た。この橙色固体は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(61)と同定された(収率35%)。

合成例11(化合物(62))

中間体G(5,11-ジヨードナフタセン)の合成

500ミリリットル丸底フラスコに、ナフタセン 50 g (0.22 mmol)、テトラクロロエタン 200ミリリットルを入れ、ヨウ素/四塩化炭素 160 g (0.64 mol/200ミリリットル)を室温で少しずつ滴下し反応させた。反応液を5時間加熱攪拌した後、析出した結晶を濾取し、メタノール 500ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン200ミリリットルで再結晶させ、中間体G 34 gを得た(収率40%)。

化合物(62)の合成

アルゴン気流下100ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム 1.0 g (41 mmol)、THF 1ミリリットル、ヨウ素の小片を入れ、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol) / THF 100ミリリットルを室温で少しずつ滴下し、滴下終了後60℃で1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、中間体G 4.8 g (10 mmol)、THF 50ミリリットル、PdCl₂(PPh₃)₂ 0.28 g (0.4 mmol) 及びAlH(iso-Bu)₂ / 1.0 Mトルエン溶液 1.0ミリリットル (1 mmol) を入れ、上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン 100ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末 3.6 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(62)と同定された(収率50%)。

実施例35

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(58)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:バンライトK-1300)を5:2:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vの印加電圧で発光輝度130 (

cd/m^2)、最高輝度 $14000 (\text{cd}/\text{m}^2)$ 、発光効率 $1.2 (\text{lm}/\text{W})$ の黄橙色発光が得られた。

実施例 3 6

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (71) を真空蒸着して膜厚 100 nm の発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 $120 (\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最高輝度 $1800 (\text{cd}/\text{m}^2)$ 、発光効率 $0.3 (\text{lm}/\text{W})$ の橙色発光が得られた。

実施例 3 7

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (71) を真空蒸着して膜厚 50 nm の発光層を形成した。次いで、上記化合物 (A1q) を真空蒸着して膜厚 10 nm の電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度約 $200 (\text{cd}/\text{m}^2)$ 、最高輝度 $12000 (\text{cd}/\text{m}^2)$ 、発光効率 $1.0 (\text{lm}/\text{W})$ の橙色発光が得られた。

実施例 3 8 ~ 4 6

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、第 3 表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚 80 nm の発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物 (A1q) を真空蒸着して膜厚 20 nm の電子注

入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 150 nm の膜厚の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第 3 表に示す。また本実施例の有機 EL 素子は、全て最高輝度 5000 (cd/m²) 以上の高輝度特性を有していた。

第 3 表

実 施 例 No.	発光材料の種類	発 光 効 率 (lm/W)	半 減 寿 命 (時間)
38	(59)	1.2	1400
39	(60)	1.4	1600
40	(61)	0.7	1700
41	(62)	0.8	850
42	(65)	0.4	1200
43	(67)	0.6	1700
44	(70)	1.6	2400
45	(72)	1.2	1600
46	(74)	0.5	1200

実施例 47

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物 (TPD74) を膜厚 60 nm に真空蒸着した。次に、正孔輸送材として下記化合物 (NPD) を膜厚 20 nm に真空蒸着した。

次に、発光材料として 4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル (DPVBi) および上記化合物 (58) を、化合物 (58) の割合が 5 重量%、膜厚 40 nm となるように同時蒸着した。尚、化合物 (58) は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物 (Alq) を膜厚 20 nm で蒸着し、さらに LiF を膜厚 0.5 nm で蒸着後アルミニウムを膜厚 100 nm 蒸着し電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素

子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で黄色発光輝度 600 (cd/m^2) と高輝度であった。さらに初期発光輝度 400 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 2800 時間と長寿命であった。

実施例 48

発光材料として上記化合物 (A1q) およびドーパントとして上記化合物 (61) を、化合物 (61) の割合が 5 重量%となるように同時蒸着して発光層を形成したことを除き、実施例 47 と同様にして有機 EL 素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 240 (cd/m^2) の赤色発光が得られ。さらに初期発光輝度 400 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 3200 時間と長寿命であった。

比較例 5.

発光材料として上記化合物 (比較例 1) を使用したことを除き、実施例 35 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 60 (cd/m^2)、発光効率 0.34 (lm/W) と十分な性能が得られなかった。また、発光色は青色であった。

比較例 6

発光材料として上記化合物 (比較例 2) を使用したことを除き、実施例 37 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) であったが、初期発光輝度 400 (cd/m^2) で定電流駆動したところ半減寿命は 600 時間と寿命が短かった。また、発光色は青色であった。

比較例 7

発光材料の上記化合物（５８）の代わりに、上記化合物（比較例１）を使用したことを除き、実施例４７と同様にして有機ＥＬ素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧５Ｖの印加電圧で発光輝度２００（ｃｄ／ｍ^２）であったが、初期発光輝度４００（ｃｄ／ｍ^２）で定電流駆動したところ半減寿命は７００時間と寿命が短かく、発光色は青色であった。

合成例１２（化合物（７５））

化合物（７５）の合成

アルゴン気流下２００ミリリットル三口フラスコ中で、６，１２－ジブロモナフタセン（４０５７７－７８－４） ２．１６ｇ（５．６ｍｍｏｌ）、Pd(OAc)₂ ０．０６ｇ（０．３ｍｍｏｌ）、P(tBu)₃ ０．２３ｇ（１．１ｍｍｏｌ）、NaOtBu １．５１ｇ（１５．７ｍｍｏｌ）、Ph₂NH １．８９ｇ（１１．２ｍｍｏｌ）及びトルエン ２５ｍｌを加え、１２０℃で７時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後放冷し、赤色結晶を濾取した後、トルエンと水で洗浄、減圧乾燥して赤色粉末 ３．０２ｇを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（７５）と同定された（収率９６％）。 NMR(CDC13、TMS)において、６．８～７．０（ｍ、２Ｈ）、７．０～７．４（ｍ、１０Ｈ）、７．８～７．９（ｍ、１Ｈ）、８．０～８．１（ｍ、１Ｈ）、８．８５（ｓ、１Ｈ）であった。

実施例４９

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物（TPD74）を膜厚６０nmに真空蒸着した。次に、正孔輸

送材として上記化合物（NPD）を膜厚20nmに真空蒸着した。

次に、発光材料として上記化合物（Alq）およびドーパントとして上記化合物（75）を、化合物（75）の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。次に、電子注入材として上記化合物（Alq）を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧8Vの印加電圧で発光輝度500（cd/m²）と高輝度で、橙色発光であった。さらに初期発光輝度500（cd/m²）で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間を越え特に長寿命であった。

実施例50

ドーパントとして上記化合物（75）に代えて上記化合物（86）を添加したことを除き、実施例49と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度500（cd/m²）で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長寿命であった。発光色は朱色であった。

実施例51

ドーパントとして上記化合物（75）に代えて上記化合物（82）を添加したことを除き、実施例49と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度500（cd/m²）で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間以上と長寿命であった。発光色は赤色であった。

合成例13（化合物（100））

中間体Hの合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、4-ブロモフタル酸無水物 22.7 g (0.1 mol)、炭酸ナトリウム 42.4 g (0.4 mol)、水 300 ミリリットルを加え、60℃まで加熱し溶解させた。溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸 18.3 g (0.15 mol) と酢酸パラジウム 0.7 g (3 mol%) を加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、水を加えて析出晶を溶解させ、触媒を濾過にて除去後濃塩酸にて酸析し、析出晶を濾取水洗した。得られた結晶を酢酸エチルの溶解させ、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体 H 23.7 g (収率 98%) を得た。

中間体 I の合成

冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、中間体 H 23.7 g (98 mmol) と無水酢酸 200 ミリリットルを加え、80℃にて 3 時間攪拌した。反応終了後、過剰な無水酢酸を留去し、目的とする中間体 I 22 g (収率 100%) を得た。

中間体 J の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、ビフェニル 7.7 g (50 mmol)、無水塩化アルミニウム 13.4 g (0.1 mol)、1,2-ジクロロエタン 200 ミリリットルを加え、0℃まで冷却した。次に中間体 I 22 g (98 mmol) を徐々に添加し、40℃にて 2 時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体 J 19.0 g (収率 100%) を得た。

中間体 K の合成

冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、ポリリン酸 200 ミリリットルを入れ、150℃に加熱した。次に、中間体 J 19 g (50 mmol) を少量ずつ添加し、同温にて 3 時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ（シリカゲル、クロロホルム／メタノール＝99／1）で精製し、目的とする中間体 K 19 g（収率 55％）を得た。

中間体 L の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、中間体 K 19.0 g (28 mmol)、塩化スズ 0.19 g (1 mmol)、酢酸 100 ミリリットル、濃塩酸 50 ミリリットルを加え、2 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水で洗浄し目的とする中間体 L 19 g（収率 100％）を得た。

中間体 M の合成

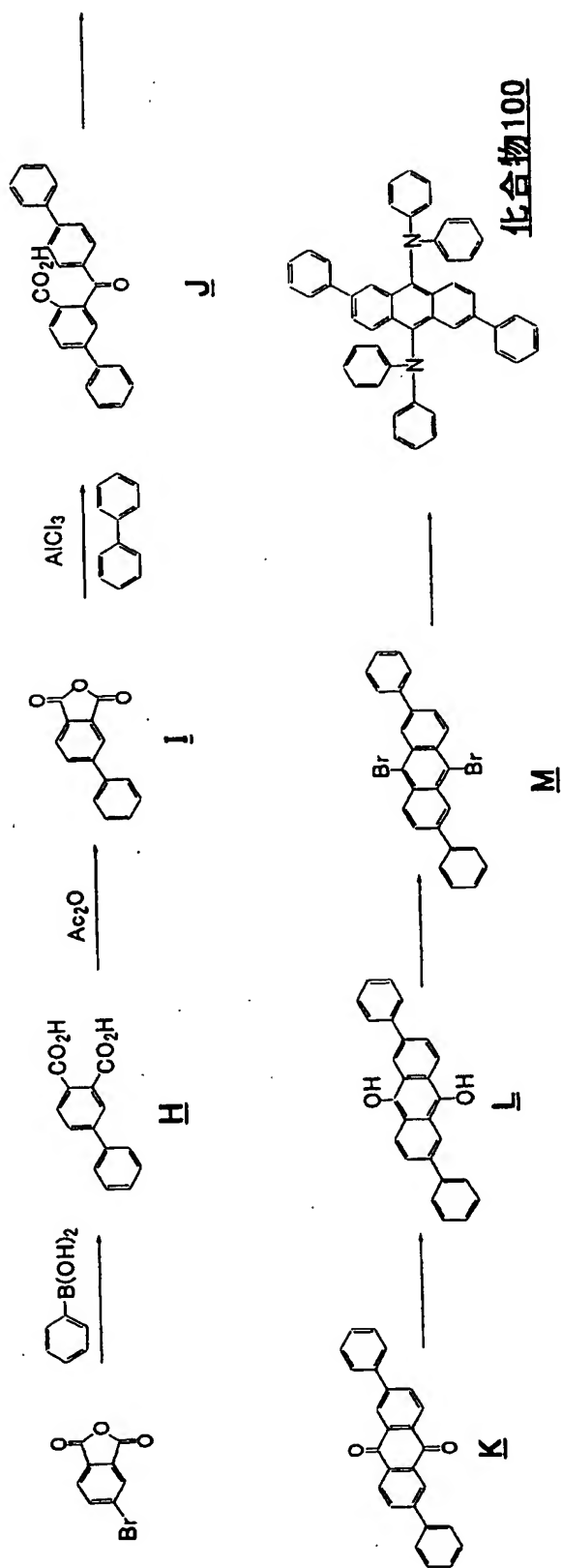
アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 L 19.0 g (28 mmol)、トリフェニルホスフィン 16 g (60 mmol)、DMF 200 ミリリットルを加えた。続いて、臭素 9.6 g (60 mmol) / DMF 50 ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で 8 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 M 6.7 g（収率 50％）を得た。

化合物 (100) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 M 4.9 g (10 mmol)、ジフェニルアミン 5

、 1 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバ
ラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホ
スフィン 0.91 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム
2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加
えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結
晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉
末 4.0 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの
測定により、化合物(100)と同定された(収率60%)。

上記中間体の構造式及び化合物(100)の反応経路を以下に示
す。



合成例 14 (化合物 (101))

中間体 N の合成

アルゴン気流下で、冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、2,6-ジヒドロキシーアントラキノン 12 g (50 mmol)、沃化メチル 42.5 g (0.3 mol)、水酸化カリウム 17 g (0.3 mol)、DMSO 200 ミリリットルを加え、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し目的とする中間体 N 10.7 g (収率 80%) を得た。

中間体 O の合成

アルゴン気流下で、500 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 N 10.7 (40 mmol)、乾燥 THF 200 ミリリットルを加え -40℃ に冷却後、1.5 M フェニルリチウム/ヘキサン溶液 53 ミリリットル (80 mmol) を徐々に滴下した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルに続きアセトン 100 ミリリットルにて洗浄した。得られたジオール体粗結晶はそれ以上精製せず、次の反応に用いた。

冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、上記粗結晶、57% 沃化水素水 100 ミリリットル、酢酸 200 ミリリットルを加え、3 時間加熱還流した。室温まで冷却後、少量の次亜リン酸を加え、過剰な沃化水素をクエンチした。析出した結晶を濾取し、水 100 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットル、アセトン 100 ミリリットルの順番で洗浄し目的とする中間体 O 10.1 g (収率 70%) を得た。

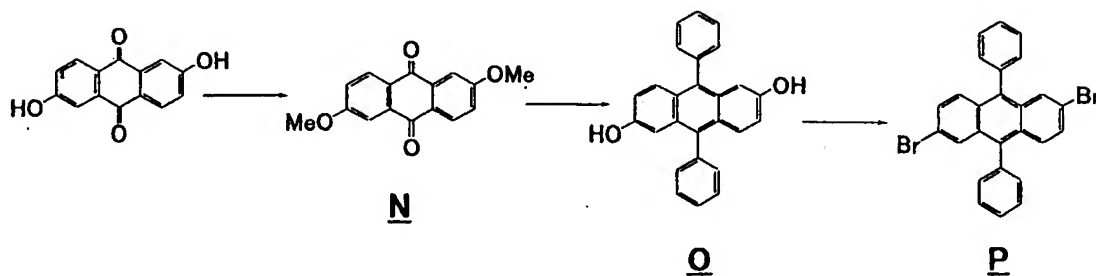
中間体 P の合成

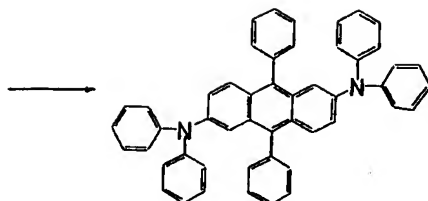
アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 O 10.1 g (28 mmol)、トリフェニルホスフィン 7.9 g (30 mmol)、DMF 200 ミリリットルを加えた。続いて、臭素 4.8 g (30 mmol) / DMF 50 ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱撹拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 P 8.2 g (収率 60%) を得た。

化合物 (101) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 P 4.9 g (30 mmol)、ジフェニルアミン 5.1 g (30 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリーオートルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%)、t-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (101) と同定された (収率 60%)。

上記中間体の構造式及び化合物 (101) の反応経路を以下に示す。





化合物101

合成例 15 (化合物 (93))

中間体Qの合成

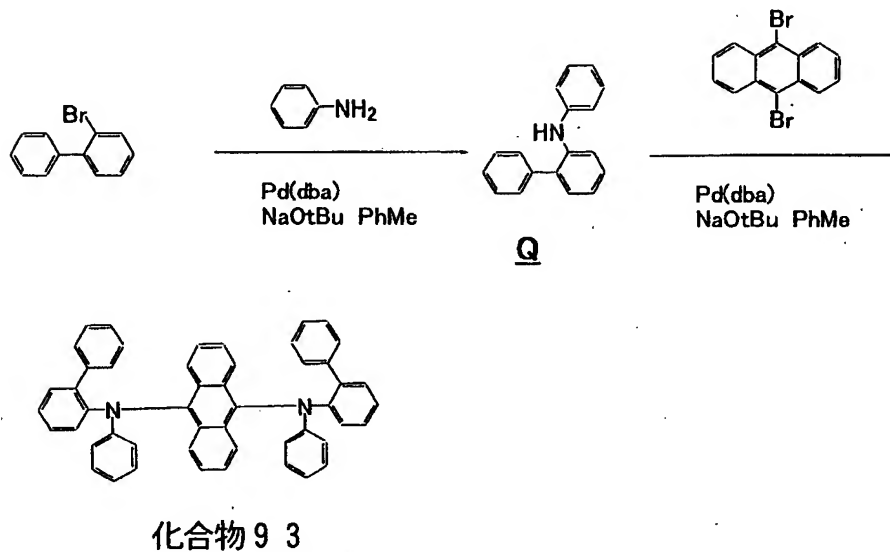
アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、2-ブロモビフェニル 11.7 g (50 mmol)、アニリン 19 g (0.2 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム 0.69 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン 0.46 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Q 9.8 g (収率80%)を得た。

化合物(93)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 2.4 g (10 mmol)、中間体Q 7.4 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了

後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.3 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (93) と同定された (収率 65%)。

上記中間体の構造式及び化合物 (93) の反応経路を以下に示す。



合成例 16 (化合物 (95))

中間体 R の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、3-フェニルフェノール 34 g (0.2 mol)、トリフェニルホスフィン 58 g (0.22 mmol)、DMF 300 ミリリットルを加えた。続いて、臭素 35 g (0.22 mmol) / DMF 100 ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱撹拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 R 37 g (収率 80%) を得た。

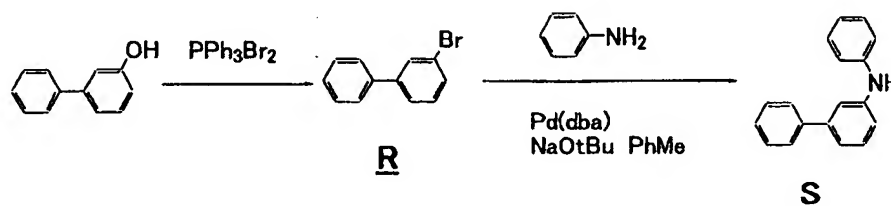
中間体 S の合成

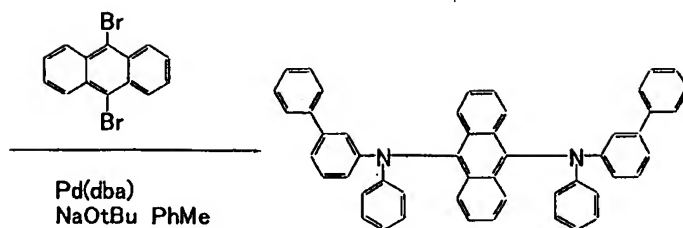
アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、アニリン 19 g (0.2 mmol)、トリス(ジベンジリデンシアセトン) ジバラジウム 0.69 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.46 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体 Q 9.8 g (収率 80%) を得た。

化合物(95)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 2.4 g (10 mmol)、中間体 S 7.4 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデンシアセトン) ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.2 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物(95)と同定された(収率 70%)。

上記中間体の構造式及び化合物(95)の反応経路を以下に示す。





化合物 9 5

合成例 17 (化合物 (104))

中間体 T の合成

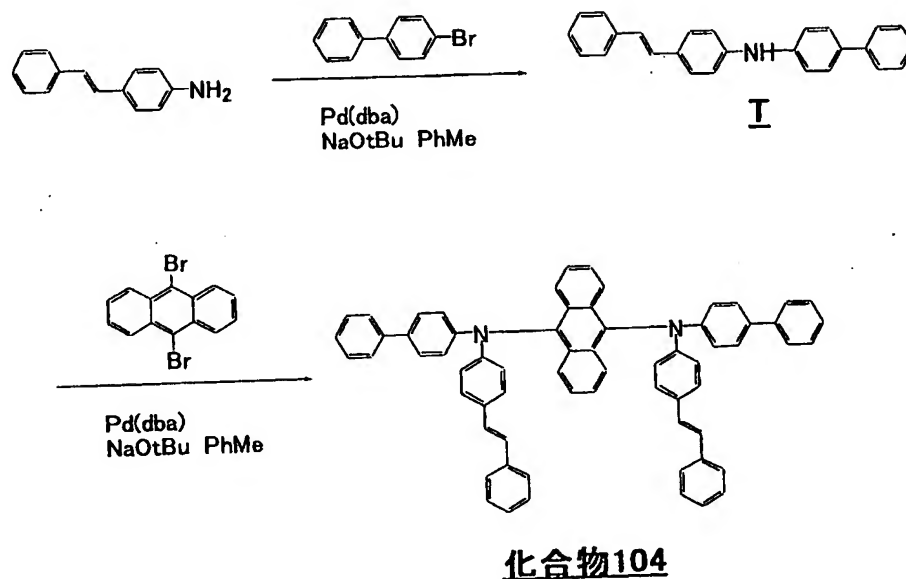
アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、4-ブロモビフェニル 23 g (0.1 mol)、アミノスチルベン 9.8 g (50 mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.69 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン 0.46 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体 T 13.9 g (収率 80%)を得た。

化合物 (104) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 2.4 g (10 mmol)、中間体 T 7.4 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-ートルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて

洗浄し、黄色粉末 4.5 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (104) と同定された (収率 70%)。

上記中間体の構造式及び化合物 (104) の反応経路を以下に示す。



合成例 18 (化合物 (105))

中間体 U の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、トリフェニルアミン 25 g (0.1 mol)、N-ブロモスクシンイミド 18 g (0.1 mol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.82 g (5 mol%)、DMF 200 ミリリットルを加え、110℃で4時間加熱撹拌した。反応終了後、不純物をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、塩化メチレン) で精製し、目的とする中間体 U 19 g (収率 60%) を得た。

中間体 V の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、マグネシウム 1.6 g (66 mmol)、ヨウ素の小片、THF 100 ミリリットルを入れ、室温で 30 分間攪拌後、中間体 U 19 g (60 mmol) / THF 300 ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で 1 時間加熱攪拌し Grignard 試薬を調製した。

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、1,3ジブロモベンゼン 42 g (0.18 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 2.1 (5 mol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 6 ミリリットル (1 M, 6 mmol)、THF 200 ミリリットルを加えた。ここに上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、アセトンで洗浄し目的とする中間体 V 14 g (収率 60%) を得た。

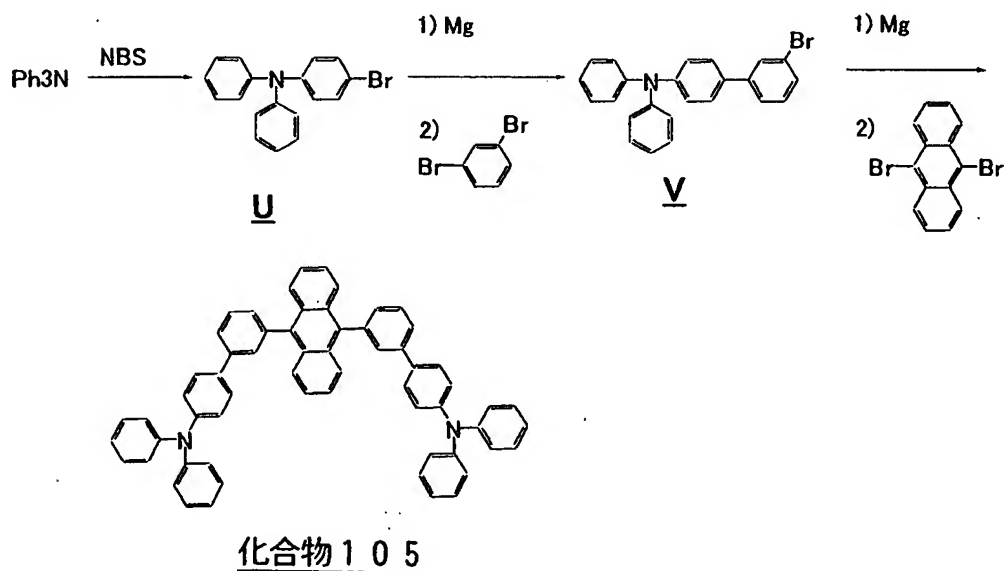
化合物 (105) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0.8 g (33 mmol)、ヨウ素の小片、THF 50 ミリリットルを入れ、室温で 30 分間攪拌後、中間体 V 12 g (30 mmol) / THF 100 ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で 1 時間攪拌し Grignard 試薬を調製した。

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 3.4 g (10 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g

(5 mol %)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド／トルエン溶液 1 ミリリットル (1 M, 1 mmol)、THF 100 ミリリットルを加えた。ここに上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 4.1 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (105) と同定された (収率 50 %)。

上記中間体の構造式及び化合物 (105) の反応経路を以下に示す。



合成例 19 (化合物 (122))

中間体 W の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 リットル三口フラスコ中に、1,3-ジブロモベンゼン 19 g (80 mmol)、ジフェニルアミン 6.5 g (20 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.27 g (1.5 mol %)、トリロー

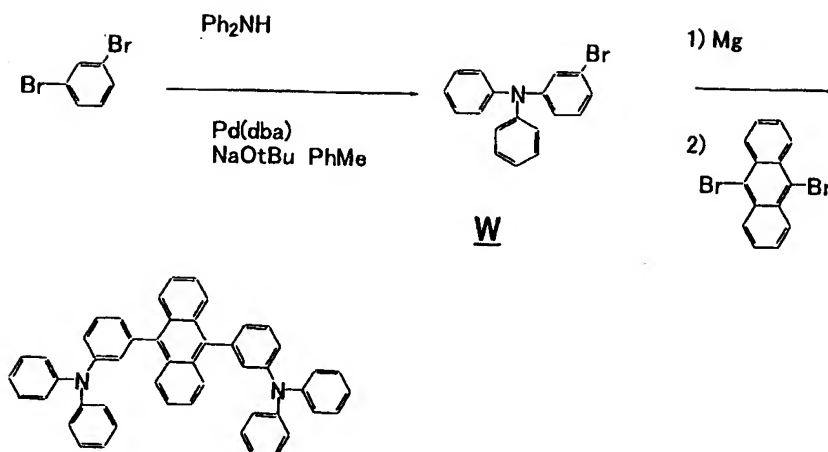
トリイルホスフィン 0.18 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体W 4.9 g (収率75%)を得た。

化合物(122)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中には、マグネシウム 0.5 g (20 mmol)、ヨウ素の小片、THF 50 ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体W 4.9 g (15 mmol)/THF 100 ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中には、9-10ジブromoアントラセン 1.7 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5 ミリリットル(1M, 0.5 mmol)、THF 100 ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 1.7 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(122)と同定された(収率50%)。

上記中間体の構造式及び化合物(122)の反応経路を以下に示す。



合成例 20 (化合物 (123))

中間体 X の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 リットル三口フラスコ中に、
 ブロモベンゼン 16 g (0.1 mol)、アミノスチルベン 9
 . 8 g (50 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバ
 ラジウム 0.69 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホ
 スフィン 0.46 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム
 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを
 加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した
 結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、得ら
 れた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的と
 する中間体 X 11 g (収率 80%) を得た。

中間体 Y の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 リットル三口フラスコ中に、
 ブロモベンゼン 38 g (0.16 mol)、中間体 X 11 g (
 40 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバ
 ラジウム 0.55 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン

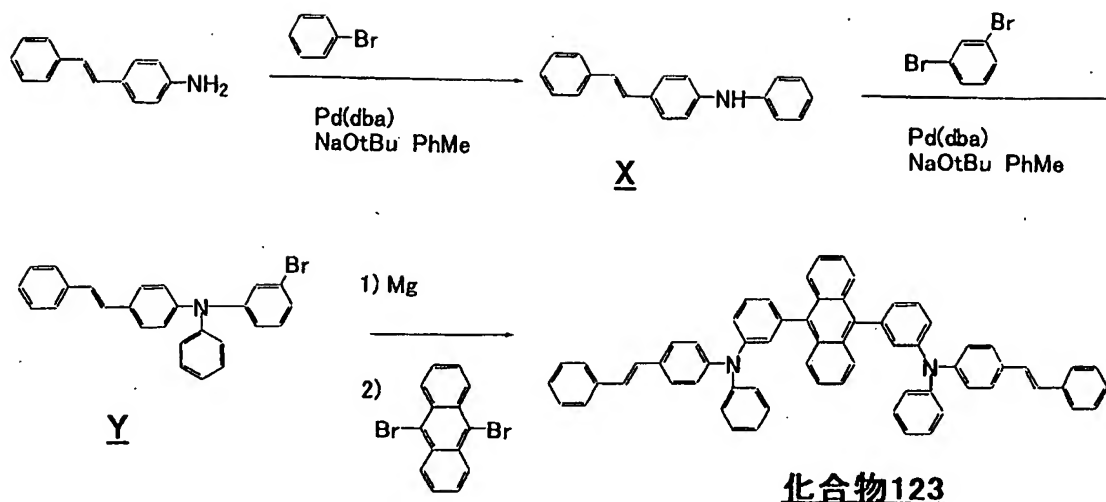
0.37 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 5.8 g (60 mmol)、乾燥トルエン 300ミリリットルを加えた後、120℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体 Y 13 g (収率 75%) を得た。

化合物 (123) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0.97 g (40 mmol)、ヨウ素の小片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体 Y 12 g (30 mmol) / THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌し Grignard 試薬を調製した。

アルゴン気流下、冷却管付き 500ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブロモアントラセン 3.4 g (10 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 1ミリリットル (1M, 1 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 5.4 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (122) と同定された (収率 50%)。

上記中間体の構造式及び化合物 (123) の反応経路を以下に示す。

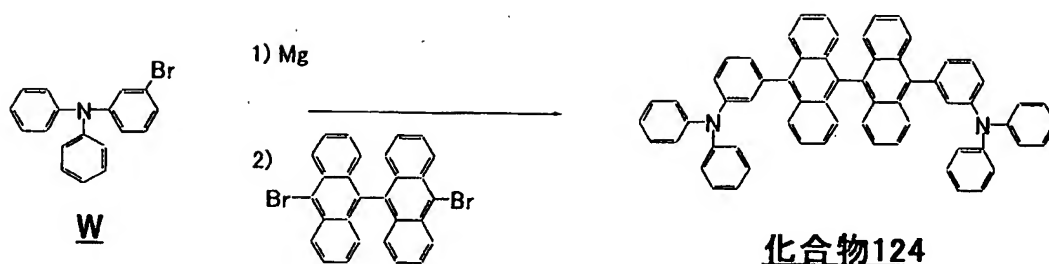


合成例 21 (化合物 (124))

化合物 (124) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、10, 10'-ジブromo-9, 9'-ビアンスリル 2.5 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mol %)、ジイソブチルアルミニウムヒドريد/トルエン溶液 0.5 ミリリットル (1 M, 0.5 mmol)、THF 100 ミリリットルを加えた。ここに合成例 (19) で調製した Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 2.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (124) と同定された (収率 60%)。

上記化合物 (124) の反応経路を以下に示す。

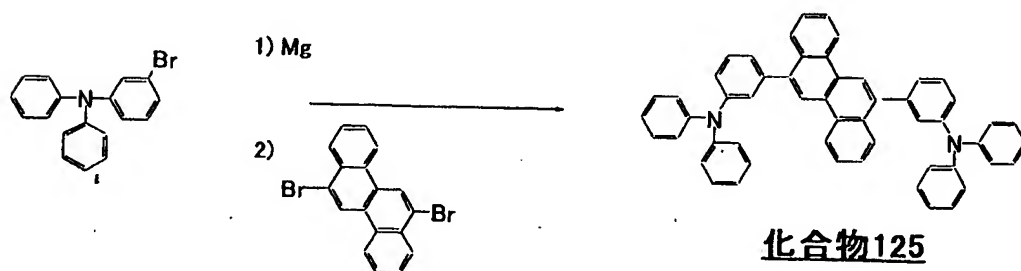


合成例 2 2 (化合物 (1 2 5))

化合物 (1 2 5) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12 ジブロモクリセン 1.9 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液 0.5 ミリリットル (1 M, 0.5 mmol)、THF 100 ミリリットルを加えた。ここに合成例 (19) で調製した Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 2.1 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (1 2 5) と同定された (収率 60%)。

上記化合物 (1 2 5) の反応経路を以下に示す。

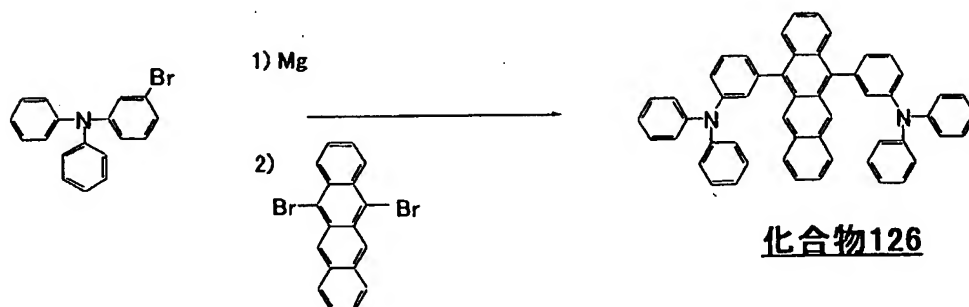


合成例 2 3 (化合物 (1 2 6))

化合物 (1 2 6) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中には、5,12-ジブロモナフタセン 1.9 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5 ミリリットル (1 M, 0.5 mmol)、THF 100 ミリリットルを加えた。ここに合成例(19)で調製した Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50 ミリリットル、アセトン 50 ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 2.1 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物(126)と同定された(収率 60%)。

上記化合物(126)の反応経路を以下に示す。

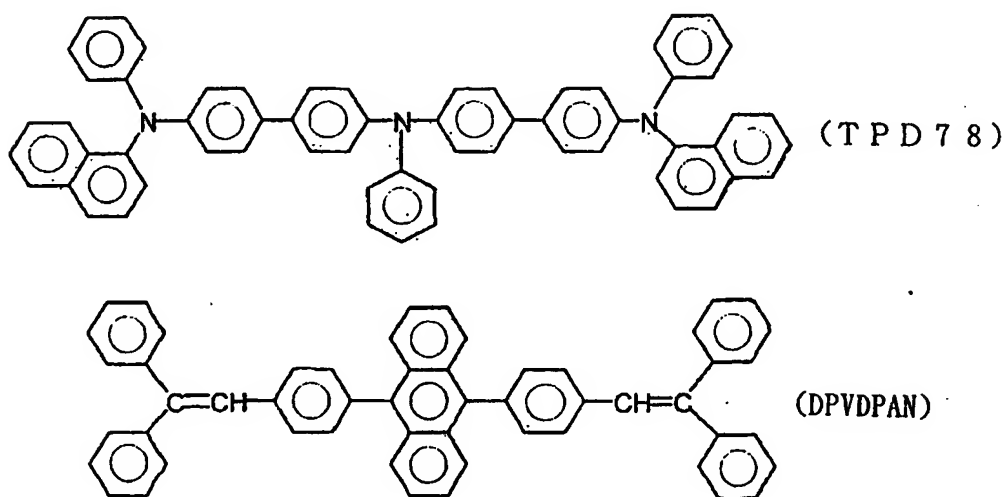


実施例 5 2

25 mm × 75 mm × 1.1 mm の大きさのガラス基板上に、膜厚 100 nm インジウム・スズ酸化物膜の透明性アノードを設け、紫外線とオゾンを用いて 10 分間洗浄した。

このガラス基板を真空蒸着装置(日本真空技術(株))を入れ、約 10^{-4} Pa に減圧した。その後、上記 TPD 74 を、蒸着速度 0.2 nm/秒で 60 nm の厚さに蒸着した。次いで、下記構造の TPD 78 を、蒸着速度 0.2 nm/秒で 20 nm の厚さに蒸着した。

次に、下記構造のDPVDPAN及び発光材料として上記化合物(100)を同時蒸着して40nmの厚さの発光層を形成した。この時のDPVDPANの蒸着速度は0.4nm/秒、化合物(100)の蒸着速度は0.01nm/秒であった。さらに、上記Alqを蒸着速度0.2nm/秒で蒸着し、最後にアルミニウムとリチウムとを同時蒸着することにより、陰極を150nmの厚さで形成して有機EL素子を得た。この時の、アルミニウムの蒸着速度は1nm/秒であり、リチウムの蒸着速度は0.004nm/秒であった。



得られた有機EL素子について性能を評価した。第4表に示す電圧における発光輝度を測定し、発光効率を算出し、発光色を観察した。さらに、窒素気流下で初期発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動し、発光輝度250(cd/m²)となる半減寿命を測定した。これらの結果を第4表に示す。

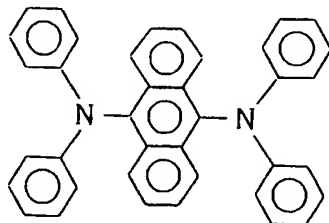
実施例53～62

実施例52において、化合物(100)の代わりに、発光材料と

して第 4 表に示した化合物を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、評価した。それらの結果を第 4 表に示す。

比較例 8

実施例 5 2 において、化合物 (100) の代わりに、発光材料として下記ジアミン化合物



を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、評価した。それらの結果を第 4 表に示す。

第 4 表

		電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	半減寿命 (時間)	発光色
実 施 例	5 2	6 . 0	1 2 0	4 . 5 0	1 8 0 0	緑
	5 3	6 . 0	2 4 0	3 . 9 0	2 0 0 0	青緑
	5 4	6 . 0	1 3 0	4 . 6 0	1 7 0 0	緑
	5 5	6 . 0	2 1 0	4 . 9 0	2 5 0 0	緑
	5 6	7 . 0	2 3 0	4 . 0 0	1 5 0 0	黄緑
	5 7	6 . 0	1 2 0	2 . 9 0	2 1 0 0	青
	5 8	6 . 0	1 8 0	3 . 4 0	1 8 0 0	青緑
	5 9	5 . 5	2 2 0	4 . 6 2	1 7 0 0	青
	6 0	5 . 5	4 2 0	3 . 1 0	2 2 0 0	青緑
	6 1	5 . 5	1 8 0	4 . 2 5	3 1 0 0	青
	6 2	5 . 0	2 4 0	4 . 9 0	3 2 0 0	青緑
比較例 8		6 . 0	1 5 0	3 . 7 0	1 2 0 0	緑

第 4 表に示したように、本発明の一般式〔9〕及び〔10〕の化合物を発光材料又は正孔輸送材料として使用した実施例 5 2 ~ 6 2 の有機 EL 素子は、上記比較例 8 のジアミン化合物を使用した有機 EL 素子に比べ発光輝度、発光効率及び寿命共に優れていた。

合成例 2 4 (化合物 a)

中間体 A の合成

アルゴン気流下 500 ミリリットル三口フラスコ中に、p-ブロモベンズアルデヒド 50 g (0.27 mol)、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル 50 g (0.22 mmol)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 200 ミリリットルを仕込んだ。次に t-ブトキシカリウム 30 g (0.27 mol) を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を、水 500 ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を酢酸エチル 100 ミリリットルで再結晶させ、中間体 A 46 g (収率 81%) を得た。

中間体 B の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 A 10 g (38 mmol)、アニリン 14 g (150 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム 0.53 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.35 g (3 mol%)、t-ブトキシナトリウム 7.4 g (77 mmol) 及び乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルで再結晶させ、中間体 B 7.7 g (収率 73%) を得た。 中間体 C の合成

冷却管付き 100 ミリリットルナスフラスコ中に、4-ブロモベンジルブロミド 12.5 g (50 mmol)、亜リン酸トリエチル 12.5 (75 mmol) を加え、100℃で7時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、過剰な亜リン酸トリエチルを減圧蒸留で留去し、中間体 C 15.4 g を得た。中間体 C は、これ以上精製

せずに次の反応に用いた。

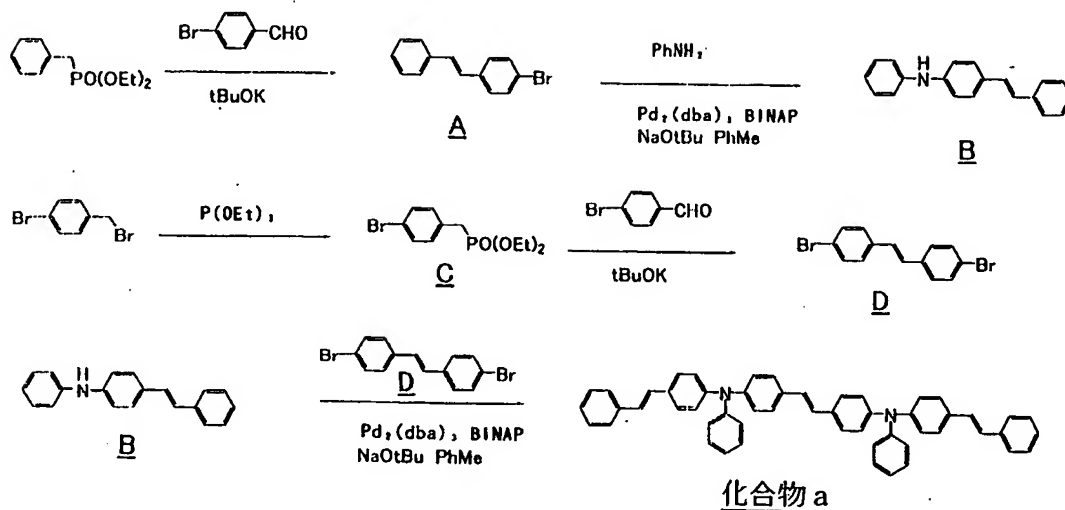
中間体Dの合成

アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、p-ブ
ロモベンズアルデヒド 9.2 g (50 mmol)、中間体C 1
5.4 g (50 mmol)、DMSO 100ミリリットルを仕込
んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7 g (60 mmol)を少
しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液
を、水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫
酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し
た。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し
、中間体D 13 g (収率77%)を得た。

化合物aの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中
に、中間体B 4 g (15 mmol)、中間体D 2 g (6 mmol)、
トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.16
g (3 mol%)、(S)-BINAP 0.22 g (6 mol%)、
t-ブトキシナトリウム 1.4 g (15 mmol)及び乾燥
トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪
拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノール
で洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムク
ロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2)で精製
し、黄色粉末 1.4 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びF
D-M S (フィールドディソブションマススペクトル)の測定に
より、化合物aと同定された(収率32%:¹H_{NMR} (90 MHz
)でのδ 7.0~7.4 ppm (42H、m))。化合物aの
NMRチャートを図1に示す。

化合物 a の反応式を以下に示す。



合成例 25 (化合物 b)

中間体 E の合成

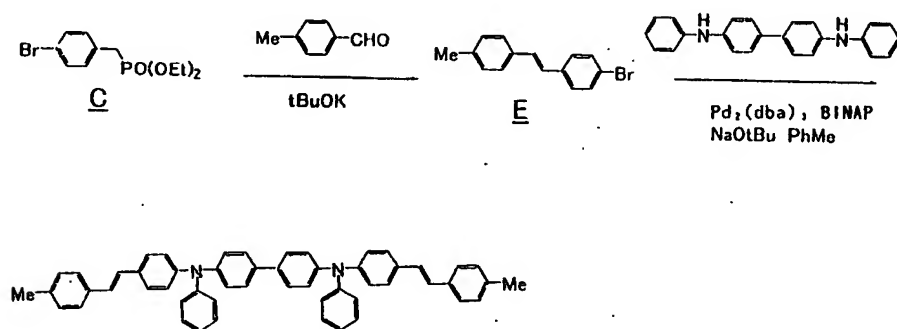
アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、p-トルアルデヒド 6 g (50 mmol)、中間体 C 15.4 g (50 mmol)、DMSO 100ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7 g (60 mmol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体 E 9.2 g (収率67%)を得た。

化合物 b の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 E 4 g (15 mmol)、N,N'-ジフェニルベンジジン 2 g (6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバリジウム 0.16 g (3 mol%)、(S)-BINAP

0.22 g (6 mol %)、*t*-ブトキシナトリウム 1.4 g (15 mmol) 及び乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝8／2）で精製し、黄色粉末 2.5 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 b と同定された（収率 58%：¹H_{NMR}（90 MHz）での δ 7.0～7.4 ppm（40 H、m）、δ 2.34 ppm（6 H、s））。化合物 b の NMR チャートを図 2 に示す。

化合物 b の反応式を以下に示す。



化合物 b

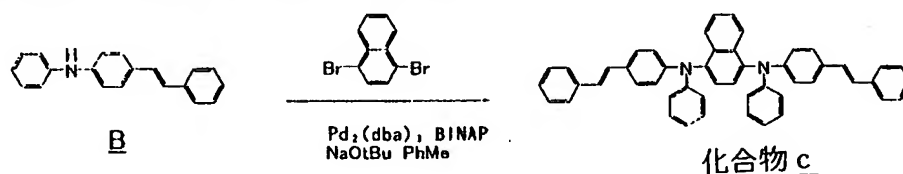
合成例 26（化合物 c）

化合物 c の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 B 4 g (15 mmol)、1,4-ジプロモナフタレン 1.7 g (6 mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジバラジウム 0.16 g (3 mol %)、(S)-BINAP 0.22 g (6 mol %)、*t*-ブトキシナトリウム 1.4 g (

15 mmol) 及び乾燥トルエン 50 ミミリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝8／2）で精製し、黄色粉末 2.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 c と同定された（収率 50%：¹H NMR（90 MHz）での δ 7.0～7.4 ppm（6.8 H、m））。

化合物 c の反応式を以下に示す。



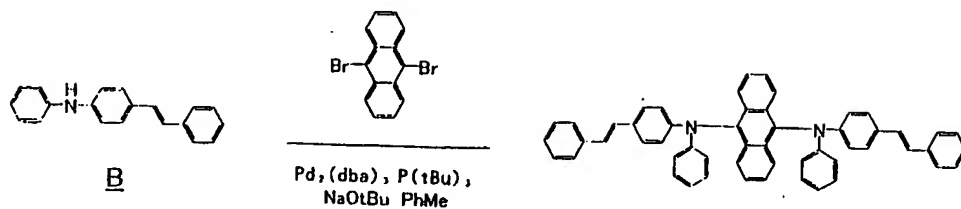
合成例 27（化合物 d）

化合物 d の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミミリットル三口フラスコ中に、中間体 B 4 g（15 mmol）、9,10-ジブロモアントラセン 2 g（6 mmol）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 0.16 g（3 mol%）、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.07 g（6 mol%）、*t*-ブトキシナトリウム 1.4 g（15 mmol）及び乾燥トルエン 50 ミミリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝8／2）で精製し、黄色粉末 1.9 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 d と同定された（収率 44%：¹H NMR（90 MHz）での δ 7.

0 ~ 7.4 ppm (40H, m))。

化合物 d の反応式を以下に示す。



化合物 d

合成例 28 (化合物 e)

中間体 E の合成

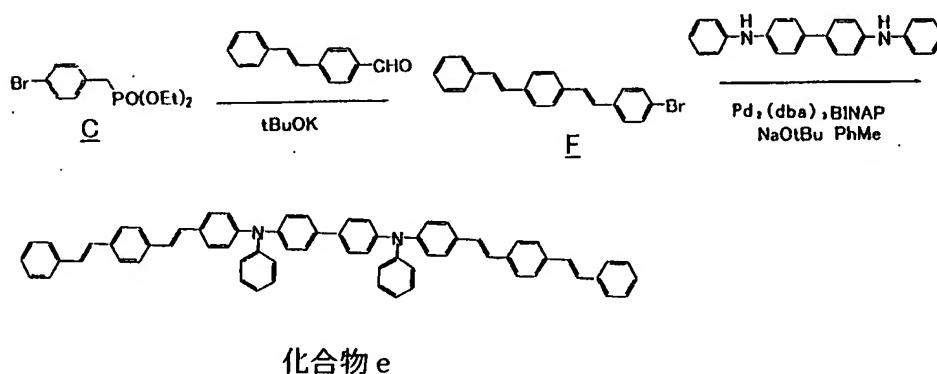
アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、trans-4-スチルベンアルデヒド 10.4g (50mmol)、中間体 C 15.4g (50mmol)、DMSO 100ミリリットルを仕込んだ。次に t-ブトキシカリウム 6.7g (60mmol) を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を水 200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体 F 12.5g (収率 69%) を得た。

化合物 e の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 F 5.4g (15mmol)、N,N'-ジフェニルベンジジン 2g (6mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.16g (3mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.11g (6mol%)、t-ブトキシナトリウム 1.4g (15mmol) 及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加

熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝6／4）で精製し、黄色粉末 1.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物eと同定された（収率19%： $^1\text{H NMR}$ （90 MHz）での δ 7.0～7.5 ppm（52H、m））。化合物eのNMRチャートを図3に示す。

化合物eの反応式を以下に示す。

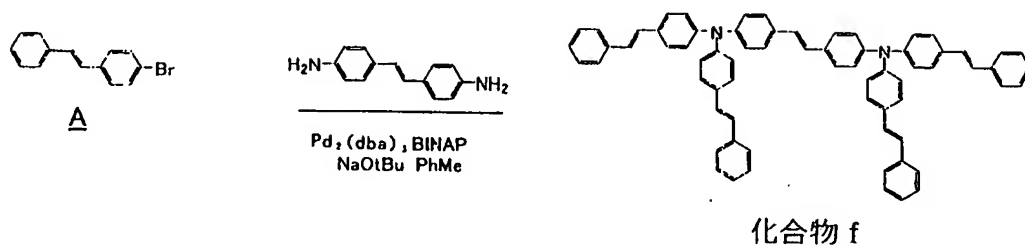


化合物 f の合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体A 7.8 g（30 mmol）、4,4'-ジアミノスチルベン 二酸化炭素 1.7 g（6 mmol）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 0.16 g（3 mol%）、（S）-BINAP 0.22 g（6 mol%）、t-ブトキシナトリウム 9.6 g（0.1 mol）及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝6／4）で精製し、黄色粉末 2.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により

、化合物 f と同定された（収率 36%： $^1\text{H NMR}$ （90 MHz）での δ 7.0～7.5 ppm（54H、m））。

化合物 f の反応式を以下に示す。



実施例 6 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記TPD74を膜厚60nmに真空蒸着した。

次に、正孔輸送材として上記NPDを膜厚20nmに真空蒸着した。

さらに、発光材料としてスチルベン誘導体の4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）及び上記化合物（a）を、化合物（a）の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物（a）は蛍光性のドーパント又は発光中心として機能する。次に、電子注入材として上記Alqを膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度100（cd/m²）、発光効率2.1（lm/W）であった。色度座標は（0.146, 0.140）と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200（cd/m²）で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長寿命であった。これらの

発光特性を第5表に示す。

尚、化合物aのエネルギーギャップは2.78 eV、DPVB i は3.0 eVであった。

実施例64

ドーバント又は発光中心として、上記化合物bを使用した以外は実施例63と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度110 (cd/m²)、発光効率は1.3 (lm/W)であった。色度座標は(0.152, 0.163)と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は1500時間と長寿命であった。これらの発光特性を第5表に示す。

尚、化合物bのエネルギーギャップは2.90 eV、DPVB i は3.0 eVであった。

実施例65

ドーバント又は発光中心として、上記化合物cを使用した以外は実施例63と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度130 (cd/m²)、発光効率は2.1 (lm/W)であった。色度座標は(0.162, 0.181)と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間と長寿命であった。これらの発光特性を第5表に示す。

尚、化合物cのエネルギーギャップは2.83 eV、DPVB i は3.0 eVであった。

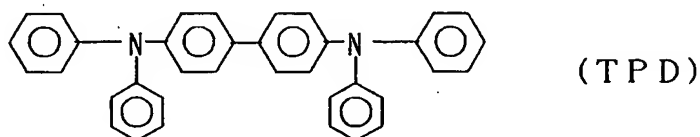
実施例66

ドーバント又は発光中心として、上記化合物 d を使用した以外は実施例 6 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧 6 V の印加電圧で発光輝度 300 (cd/m^2)、発光効率 4.6 (lm/W) で、高効率な緑色発光が可能となった。また、初期発光輝度 200 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 3400 時間と長寿命であった。これらの発光特性を第 5 表に示す。

尚、化合物 d のエネルギーギャップは 2.78 eV、DPVB i は 3.0 eV であった。

比較例 9

ドーバント又は発光中心として下記化合物 (TPD) を使用したことを除き、実施例 6 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。



この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 60 (cd/m^2)、発光効率 0.7 (lm/W) と十分な性能が得られなかった。TPD は発光中心として機能せず、このため DPVTP からの発光が得られた。また、初期発光輝度 200 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 100 時間と短かった。これらの発光特性を第 5 表に示す。

尚、TPD のエネルギーギャップは 3.10 eV、DPVB i は 3.0 eV であった。

比較例 10

ドーバント又は発光材料として上記化合物 a を、発光材料として上記化合物 (Alq) を使用したことを除き、実施例 6 3 と同様に

して有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度210 (cd/m^2)、発光効率1.3 (lm/W)であったが、Alqの桃色発光しか得られなかった。また、初期発光輝度200 (cd/m^2)で定電流駆動したところ半減寿命は200時間と寿命が短かった。これらの発光特性を第5表に示す。化合物aは発光中心として機能していなかった。

尚、化合物aのエネルギーギャップは2.95 eV、Alqは2.7 eVであった。

比較例11

ドーパント又は発光材料を使用せず、単独の発光材料として上記化合物cを使用したことを除き、実施例63と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度40 (cd/m^2)、発光効率0.9 (lm/W)と十分な性能が得られなかった。また、初期発光輝度200 (cd/m^2)で定電流駆動したところ半減寿命は180時間と寿命が短かった。これらの発光特性を第5表に示す。

第 5 表

		ドーパント又は 発光中心	発光材料	印加 電圧 (V)	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)	発 光 色	半減寿命 (時間)
実 施 例	63	化合物a	DPVB i	6	100	2.1	青	2000
	64	化合物b	DPVB i	6	110	1.3	青	1500
	65	化合物c	DPVB i	6	130	2.1	青	2800
	66	化合物d	DPVB i	6	300	4.6	緑	3400
比 較 例	9	TPD	DPVB i	5	60	0.7	青	100
	10	化合物a	Alq	6	210	1.3	緑	200
	11	なし	化合物c	6	40	0.9	青	180

第 5 表に示したように、ホスト材料に微量（1～20 重量％）の上記一般式〔1〕で示される化合物をドーバント又は発光中心として添加した実施例 63～66 の有機 EL 素子は、比較例 9～11 に比べ発光効率が高く、寿命も大幅に長かった。

産業上の利用可能性

本発明の上記一般式〔1〕、〔3〕～〔6〕及び〔9〕～〔10〕で表される有機 EL 素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機 EL 素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しずらく寿命が長く、耐熱性にも優れ高温の環境下でも性能が低下することが無い。

また、上記一般式〔7〕及び〔8〕で表される有機 EL 素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機 EL 素子は、黄色、橙色～赤色の領域において、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しずらく寿命が長い。

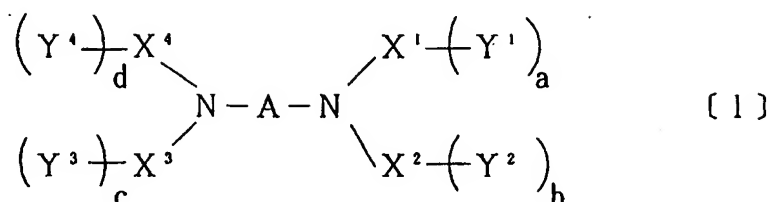
さらに、本発明の上記一般式〔11〕で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料又は〔11'〕で表される新規化合物をドーバント又は発光中心として使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しずらく寿命が長い。

本発明の方法により有機素子用材料を製造すると、発光効率が高く、寿命が長く、高活性な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、不純物が少なく高収率で製造することができる。

請求の範囲

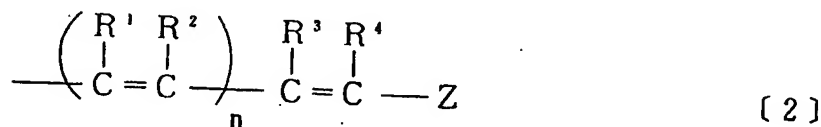
1. 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕



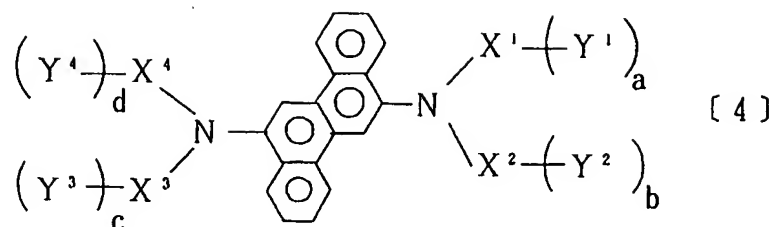
〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合にはa+b+c+d>0であり、A中に2以上のアントラセン核は含まない。

一般式〔2〕



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。n は 0 もしくは 1 を表す。)

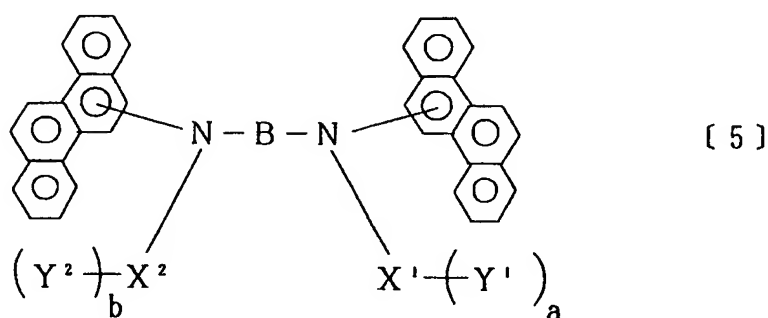
2. 下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素



〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は前記と同一である。〕

4. 一般式〔3〕が下記一般式〔5〕で示される請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

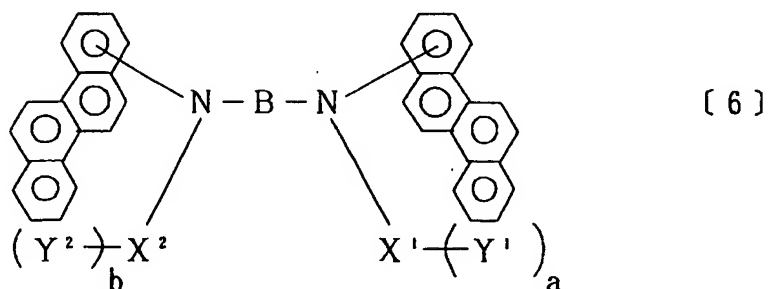
一般式〔5〕



〔式中、 B 、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$ 及び $a \sim b$ は前記と同一である。〕

5. 一般式〔3〕が下記一般式〔6〕で示される請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

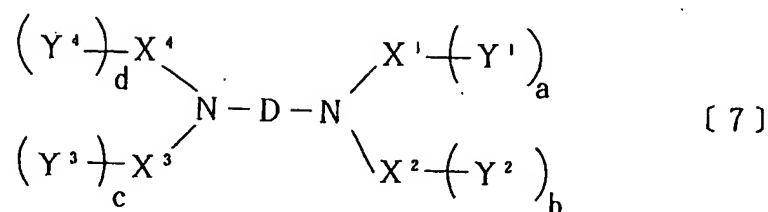
一般式〔6〕



〔式中、B、 $X^1 \sim X^2$ 、 $Y^1 \sim Y^2$ 及び $a \sim b$ は前記と同一である。〕

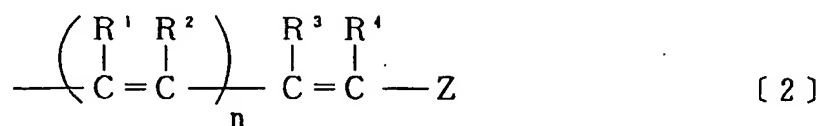
6. 下記一般式〔7〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔7〕



〔式中、Dはテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する2価の基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^4 と X^3 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。〕

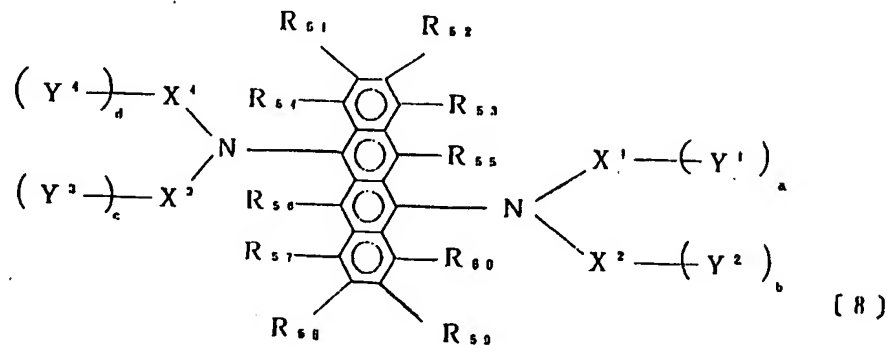
一般式〔2〕



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。 n は0もしくは1を表す。〕〕

7. 一般式〔7〕が下記一般式〔8〕で示される請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

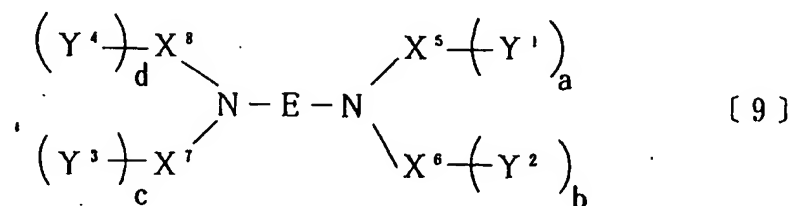
一般式〔8〕



〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、それぞれ独立に、前記と同一である。 $R^{51} \sim R^{60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表す。隣接する $R^{51} \sim R^{60}$ は、互いに連結して飽和もしくは不飽和で置換もしくは未置換の炭素環を形成していても良い。〕

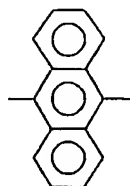
8. 下記一般式〔9〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔9〕

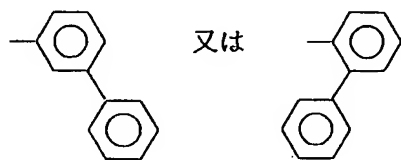


〔式中、E はアリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる 2 価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは

は未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン基を表し、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表す。ただし、E が未置換の

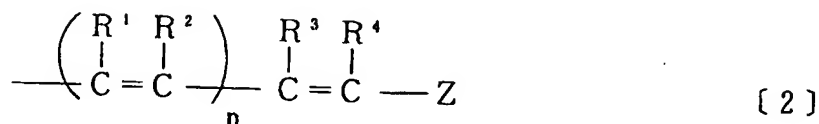


である時は、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも 2 つは置換もしくは未置換の



を含む。

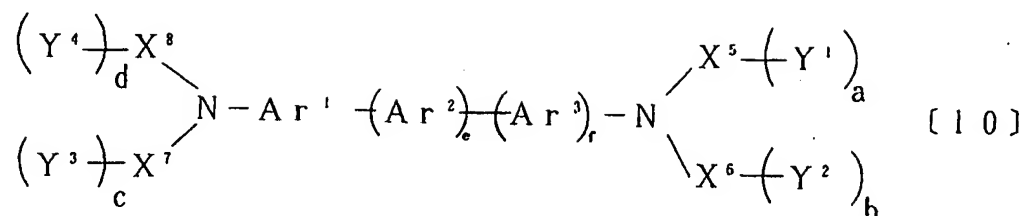
一般式〔2〕



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。 Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。 n は 0 もしくは 1 を表す。）

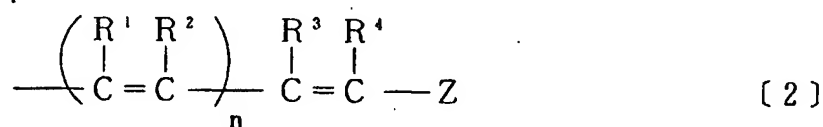
9. 下記一般式〔10〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔10〕



〔式中、 Ar^1 と Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の1, 3ナフタレン、置換もしくは未置換の1, 8ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる2価の基を表し、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のピレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のベンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる2価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は0～2の整数を表し、 $a + b + c + d \leq 2$ である。 e は0もしくは1、 f は1もしくは2を表す。ただし、 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 $a = b = c = d$ で、かつ Ar^1 と Ar^3 が共にp-フェニレン基の場合を除く。

一般式〔2〕

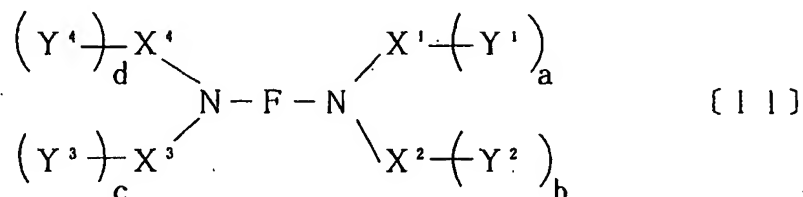


〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは

未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基を表す。n は 0 もしくは 1 を表す。)]

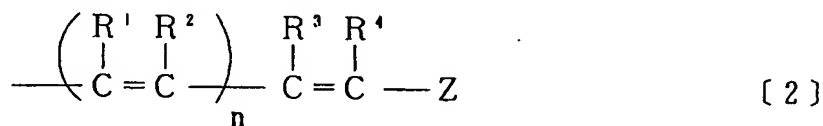
10. 下記一般式〔11〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔11〕



〔式中、Fは置換もしくは未置換の炭素原子数6～21のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。

一般式〔2〕

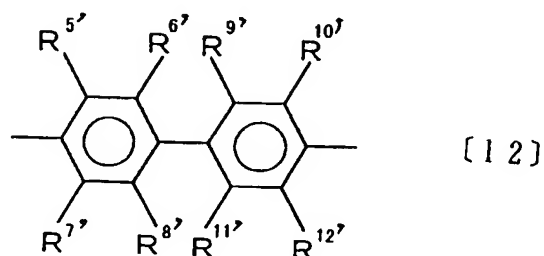


(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Z は置換もしくは未

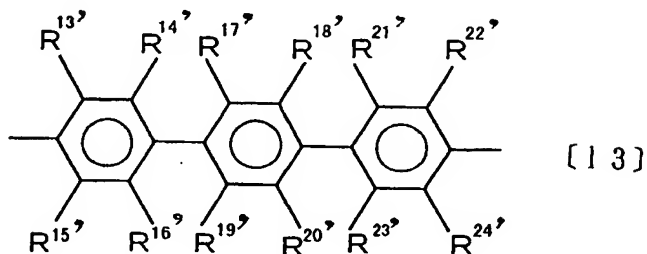
置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。n は 0 もしくは 1 を表す。)]

11. 一般式〔11〕の式中 F が、下記一般式〔12〕、〔13〕又は〔14〕で示される請求項 10 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔12〕

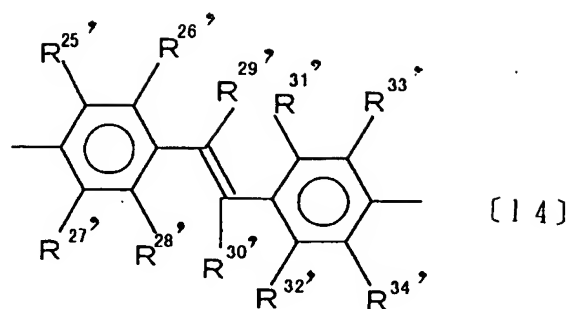


一般式〔13〕



(式中、 $R^{5'}$ ～ $R^{24'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

一般式〔14〕



(式中、 $R^{25'}$ ～ $R^{34'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

12. 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

13. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料として含有する層を、該電極間に形成してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を0.1～20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料に、請求項1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、それぞれ独立に0.1～20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

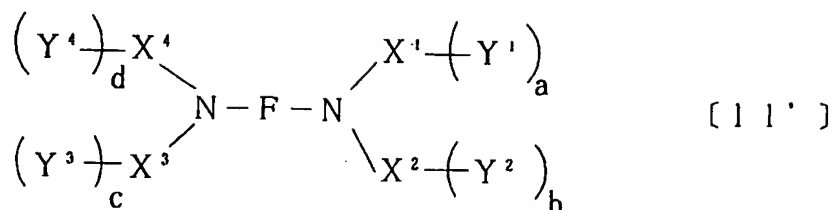
17. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層がスチルベン誘導体及び請求項1～11のいずれかに記載の素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

18. 芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなることを特徴とする請求項11～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 前記一般式〔11〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のエネルギーギャップが、ホスト材料のエネルギーギャップより0.07 eV以上小さいことを特徴とする請求項10～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

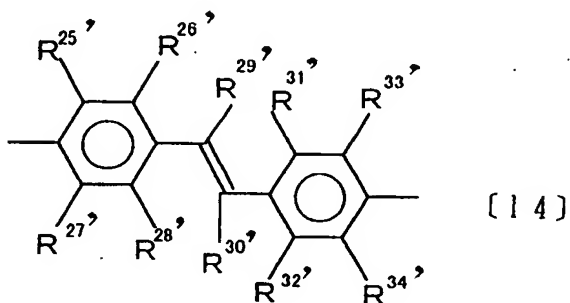
20. 下記一般式〔11'〕で示される新規化合物。

一般式 $[11']$



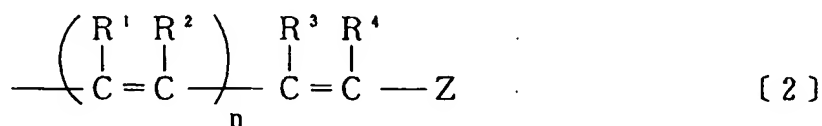
〔式中、Fは下記一般式〔14〕で示される基を表す。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。ただし、 $a + b + c + d > 0$ である。

一般式〔14〕



(式中、 $R^{2'}$ ～ $R^{3'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

一般式〔2〕



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。 Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。 n は 0 もしくは 1 を表す。)]

21. ホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式〔15〕



(式中、 k は 1 ～ 3 の整数を表し、 k が 1 のとき R 及び R' は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 k が 2 以上のとき R はアルキレン基又は置換もしくは無置換のアリーレン基、 R' は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。) で示される 1 級又は 2 級アミンと、下記一般式〔16〕

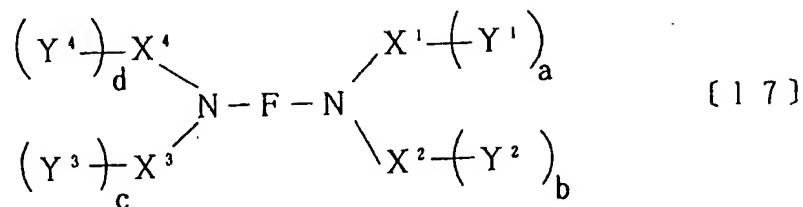


(式中、 Ar は置換又は無置換のアリール基を表し、 X は F 、 Cl 、 Br 又は I を表し、 m は 1 ～ 3 の整数を表す。ただし、 R 、 R' 及び Ar のうち少なくとも一種類は置換もしくは無置換のスチリル基又は炭素原子数 15 以上の芳香族基を含有し、 k が 2 のときは N に置換する R' は異なっても良い。) で示されるアリールハライドとを反応させ、アリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法。

22. 前記アリールアミン化合物が、下記式〔17〕で示される化合物であることを特徴とする請求項 21 に記載の有機エレクトロル

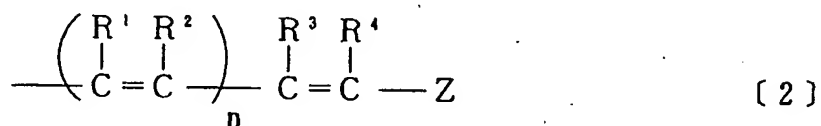
ミネッセンス素子用材料の製造方法。

一般式〔17〕



〔式中、Fは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。

一般式〔2〕



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。 Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。 n は 0 もしくは 1 を表す。)]

23. 前記ホスフィン化合物が、トリアルキルホスフィン化合物、トリアリールホスフィン化合物又はジホスフィン化合物であることを特徴とする請求項21に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法。

図 1

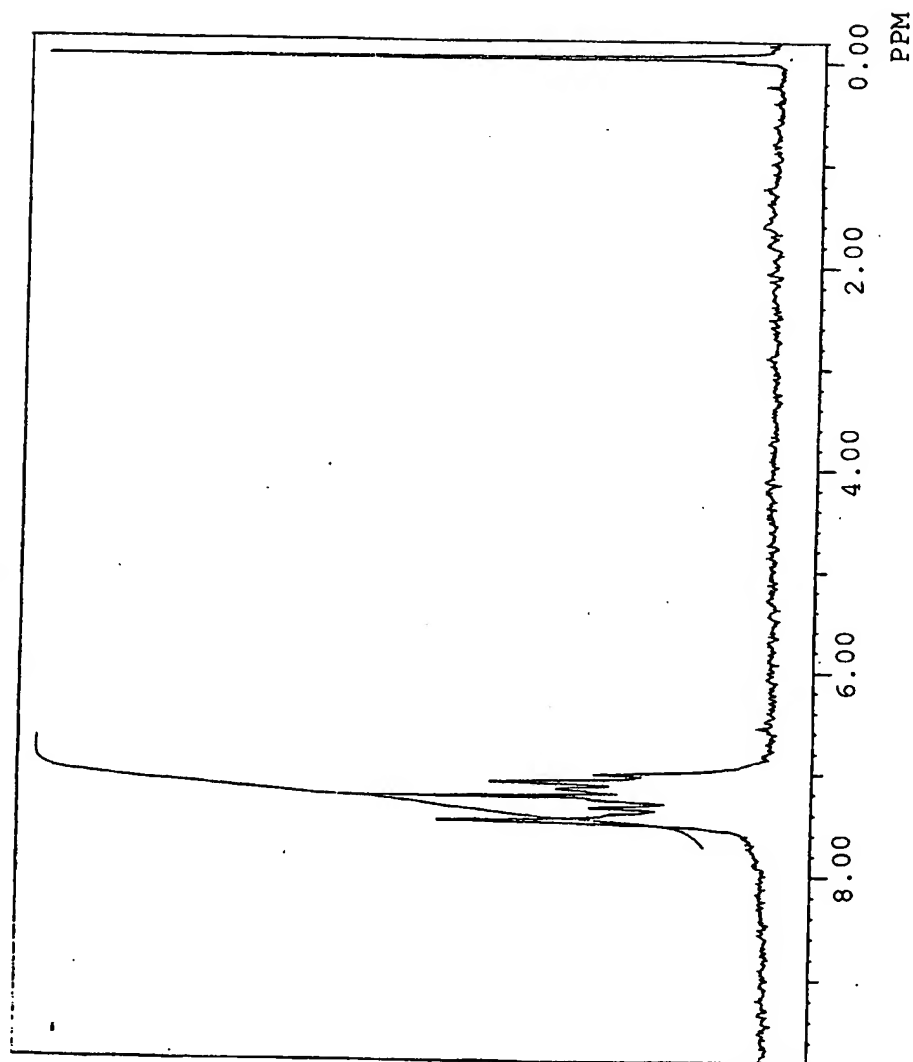


図 2

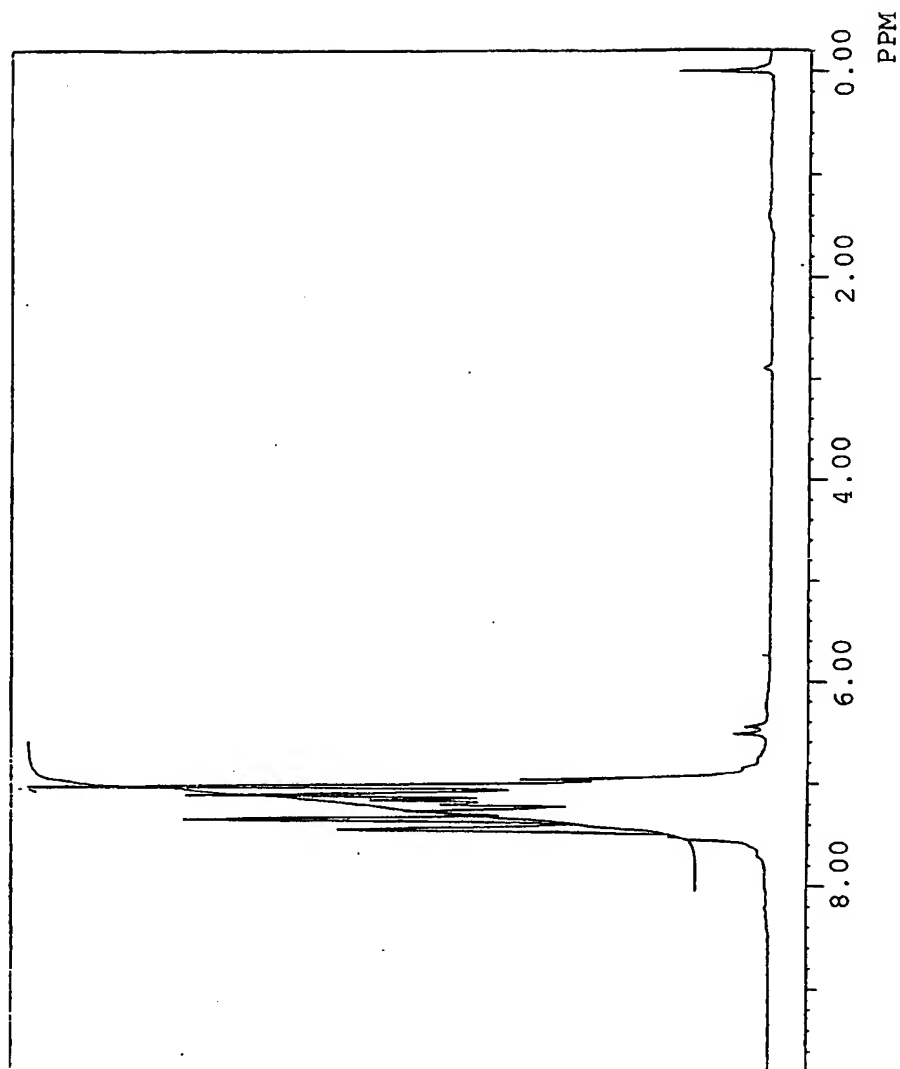
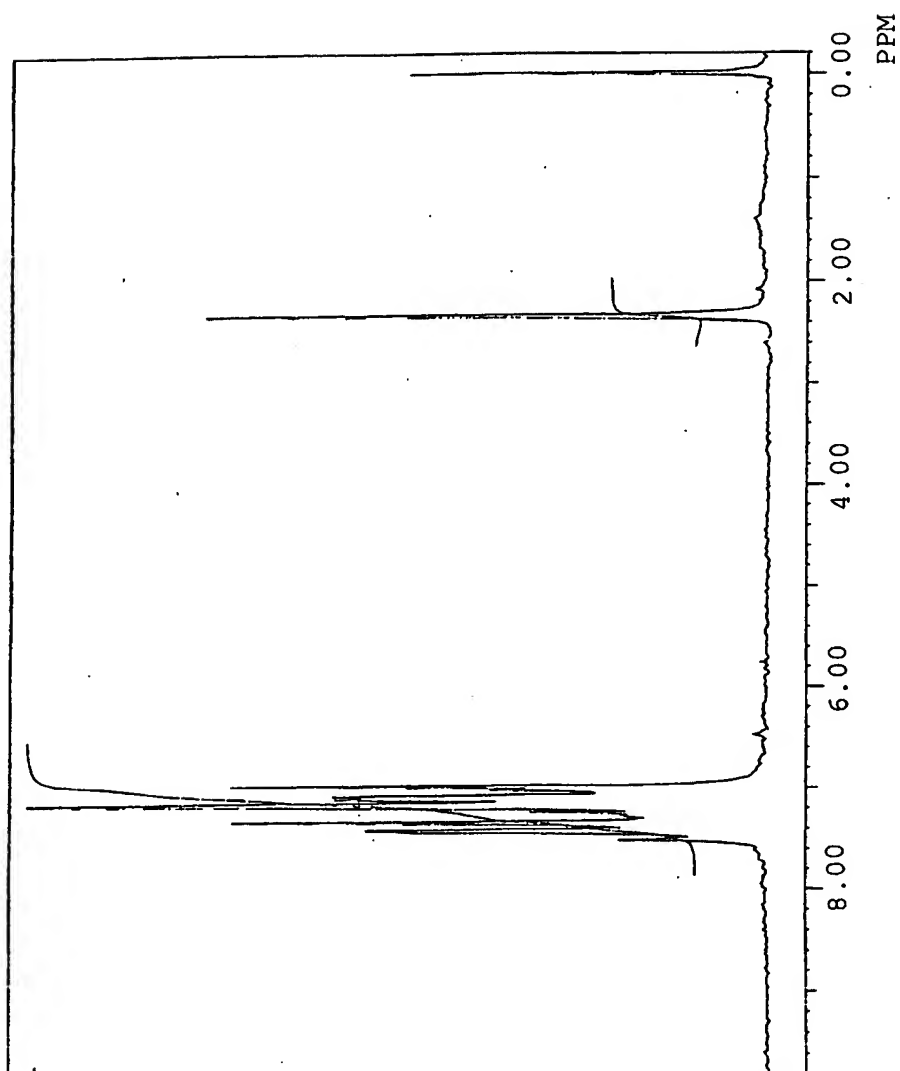


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K11/06, C07C211/54, C07C211/58, C07C209/10, B01J31/24, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K11/06, C07C211/54, C07C211/58, C07C209/10, B01J31/24, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-88120, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 04 July, 1998 (04.07.98) (Family: none)	1, 6, 9, 10, 12-19
X	JP, 10-251633, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98) (Family: none)	1, 6, 7, 9-12
X	JP, 10-237438, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98) (Family: none)	1, 12-19
X	JP, 10-125468, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 15 May, 1998 (15.05.98) (Family: none)	1, 12-19
X Y	JP, 9-268284, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97) (Family: none)	6, 9-19 22
X	JP, 8-87122, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96) (family: none)	9, 12-19
X	JP, 8-53397, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96) (family: none)	8, 12-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2000 (02.03.00)Date of mailing of the international search report
14 March, 2000 (14.03.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5698740, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 16 December 1997 (16.12.97) & JP, 7-145372, A	9,12-19
X	JP, 6-1973, A (Konica Corporation), 11 January, 1994 (11.01.94) (Family: none)	1,12-19
X	US, 5338634, A (Minolta Camera K.K.), 16 August, 1994 (16.08.94) & JP, 5-105651, A	1,12-19
X Y	JP, 10-17531, A (Fiji Photo Film Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98) (Family: none)	1,21,23 22
X	US, 4931371, A (Canon K.K.), 05 June 1990 (05.06.90) & JP, 1-136161, A	20
X	US, 5389480, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 14 February, 1995 (14.02.95) & JP, 5-100454, A & US, 5306835, A	20
X	JP, 9-304952, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claim 1 (Family: none)	20
P,X	JP, 11-74079, A (NEC Corporation), 16 March, 1999 (16.03.99) pages 14-16 (Family: none)	9-19
P,X	JP, 11-8068, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99) Par. Nos. [0036]-[0046], [0051]-[0060] (Family: none)	1,6,12-20
P,X	JP, 11-102784, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99) Par. Nos. [0032]-[0038], [0044]-[0051] (Family: none)	1,6,9,12-20
P,X	JP, 11-135261, A (Toyo Ink MFG. Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99) Par. Nos. [0036], [0045], [0052] (Family: none)	1,2,4,5,9, 12-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07390

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims include the following eight groups of inventions.

Claim 1 pertains to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (1).

Claims 2 to 5 pertain to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (3).

Claims 6 and 7 pertain to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (7).

Claim 8 pertains to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (9).

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims: it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07390

- ⑤ Claim 9 pertains to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (10).
- ⑥ Claims 10, 11, and 19 pertain to a material for organic EL elements which is represented by the general formula (11).
 (Claim 12 pertains to the material for organic EL elements as set forth in any one of claims 1 to 11.)
 Claim 13 pertains to an organic EL element containing the material for organic EL elements as set forth in any one of claims 1 to 11.
 Claim 14 pertains to an organic EL element having a layer comprising as a specific material the material for organic EL elements as set forth in any one of claims 1 to 11.
 Claims 15 and 16 pertain to an organic EL element containing a specific amount of the material for organic EL elements as set forth in any one of claims 1 to 11.
 Claims 17 and 18 pertain to an organic EL element containing the material for organic EL elements as set forth in any one of claims 1 to 11 in combination with a specific material.
 Consequently, claims 12 to 18 belong to the groups of inventions ① to ⑥.)
- ⑦ Claim 20 pertains to a compound represented by the general formula (11').
- ⑧ Claims 21 to 23 pertain to a process for producing an arylamine compound (the "process for producing material" is a clerical error for "process for producing compound").

There is no novel skeleton common to the formulae (1), (3), (7), (9), and (11) (the diaminearyl is known as an organic EL material (see, e.g., JP, 9-268284, A; JP, 10-255984, A; JP, 10-251633, A; and JP, 10-88120, A)). There is hence no special technical feature common to these groups.

The formula (14) corresponding to the group F in the formula (11') given in claim 20 is considered not to represent "an arylene group having 6 to 30 carbon atoms" in view of statements given in the description and of technical common knowledge. Consequently, the compound of claim 20 is not included in the compounds represented by the formula (11) given in claim 10. The subject matter of claim 20 and that of claim 10 therefore have no common technical feature.

Since the compound of claim 20 can be produced by the processes of claims 21 to 23, the groups ⑦ and ⑧ have a common technical feature.

Therefore, there is no technical feature common to the seven groups of inventions, i.e., ①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, and ⑦ and ⑧.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07390

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, C07C211/54, C07C211/58, C07C209/10, B01J31/24, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, C07C211/54, C07C211/58, C07C209/10, B01J31/24, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-88120, A (東洋インキ製造株式会社) 4. 7月. 1998 (04. 07. 98) (ファミリーなし)	1, 6, 9, 10, 12-19
X	JP, 10-251633, A (東洋インキ株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 9-20
X	JP, 10-237438, A (出光興産株式会社) 8. 9月. 1998 (08. 09. 98) (ファミリーなし)	1, 12-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 00

国際調査報告の発送日

14.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

印

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-125468, A(三井東圧化学株式会社)15. 5月. 1998(15. 05. 98) (ファミリーなし)	1, 12-19
X Y	JP, 9-268284, A(東洋インキ製造株式会社)14. 10月. 1997(14. 10. 97) (ファミリーなし)	6, 9-19 22
X	JP, 8-87122, A(東洋インキ製造株式会社)2. 4月. 1996(02. 04. 96) (ファミリーなし)	9, 12-19
X	JP, 8-53397, A(東洋インキ製造株式会社)27. 2月. 1996(27. 02. 96) (ファミリーなし)	8, 12-19
X	US, 5698740, A(Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.)16. 12月. 1997(16. 12. 97)&J P, 7-145372, A	9, 12-19
X	JP, 6-1973, A(コニカ株式会社)11. 1月. 1994(11. 01. 94) (ファミリー なし)	1, 12-19
X	US, 5338634, A(Minolta Camera K.K.)16. 8月. 1994(16. 08. 94)&JP, 5- 105651, A	1, 12-19
X Y	JP, 10-17531, A(富士写真フイルム株式会社)20. 1月. 1998(20. 01. 98) (ファミリーなし)	1, 21, 23 22
X	US, 4931371, A(Canon K.K.)5. 6月. 1990(05. 06. 90)&JP, 1-136161, A	20
X	US, 5389480, A(Mitsubishi Kasei Corp.)14. 2月. 1995(14. 02. 95)&J P, 5-100454, A&US, 5306835, A	20
X	JP, 9-304952, A(富士電気株式会社)28. 11月. 1997(28. 11. 97)、【請 求項1】の欄 (ファミリーなし)	20
P, X	JP, 11-74079, A(日本電気株式会社)16. 3月. 1999(16. 03. 99)、第1 4 ~1 6 頁 (ファミリーなし)	9-19
P, X	JP, 11-8068, A(東洋インキ製造株式会社)12. 1月. 1999(12. 01. 99)、 【0036】段落~ 【0046】段落、【0051】段落~ 【0060】段落 (ファ ミリーなし)	1, 6, 12-20
P, X	JP, 11-102784, A(東洋インキ製造株式会社)13. 4月. 1999(13. 04. 99)、 【0032】段落~ 【0038】段落、【0044】段落~ 【0051】段落 (ファ ミリーなし)	1, 6, 9, 12-20
P, X	JP, 11-135261, A(東洋インキ製造株式会社)21. 5月. 1999(21. 05. 9 9)、【0036】段落、【0045】段落、【0052】段落 (ファミリーな し)	1, 2, 4, 5, 9, 12 -19

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された8つの発明群はそれぞれ、

- ①請求の範囲1 一般式(1)で表される有機EL素子用材料の発明である。
- ②請求の範囲2～5 一般式(3)で表される有機EL素子用材料の発明である。
- ③請求の範囲6～7 一般式(7)で表される有機EL素子用材料の発明である。
- ④請求の範囲8 一般式(9)で表される有機EL素子用材料の発明である。
- ⑤請求の範囲9 一般式(10)で表される有機EL素子用材料の発明である。
- ⑥請求項の範囲10～11、19 一般式(11)で表される有機EL素子用材料の発明である。

(請求の範囲12は請求の範囲1～11のいずれかに記載の有機EL素子用材料の発明であ

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄（発明の単一性単一性が欠如しているときの意見）の続き

請求の範囲13

請求の範囲1～11のいずれかに記載の有機EL素子用材料を含有する有機EL素子の発明である。

請求の範囲14

請求の範囲1～11のいずれかに記載の有機EL素子用材料を特定の材料として含有する層を有する有機EL素子の発明である。

請求の範囲15～16

請求の範囲1～11のいずれかに記載の有機EL素子用材料を特定量含有する有機EL素子の発明である。

請求の範囲17～18

請求の範囲1～11のいずれかに記載の有機EL素子用材料を特定材料と組み合わせて含有する有機EL素子の発明である。

したがって、請求の範囲12～18は上記①～⑥の発明群に属す。）

⑦請求の範囲20

一般式(11')で表される化合物の発明。

⑧請求の範囲21～23

アリールアミン化合物の製造法の発明（「材料の製造法」は「化合物の製造法」の誤記である。）

に区分され、式(1)、(3)、(7)、(9)、(11)は新規な共通の骨格を共有していない（ジアミンアリールは有機EL材料として周知のものである（例えばJP, 9-268284, A, JP, 10-255984, A, JP, 10-251633, A, JP, 10-88120, A参照））から、それぞれの群の間には共通する特別の技術的特徴を有しない。

そして、請求の範囲20に記載の式(11')のF基に相当する式(14)は、明細書中の記載および技術常識から「炭素原子数6～30のアリーレン基」に該当しないものと認められるから、請求の範囲20記載の化合物は請求の範囲10に記載の式(11)包含されず、請求の範囲20の発明と請求の範囲10の発明は共通する技術的特徴を有しない。

そして、請求の範囲21～23に記載の製造法により請求の範囲20に記載の化合物が製造できるので、上記⑦と⑧は共通する技術的特徴を有する。

したがって、上記①、②、③、④、⑤、⑥、⑦と⑧の7つの発明群は共通する技術的特徴を有しない。
に